N° d'ordre :
9

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Gérard THÉOBALD

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude de la résonance et de la relaxation paramagnétiques électroniques

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 10 Juillet 1962 devant la Commission d'examen :

MM.	A. KASTLER	*Président*
	P. GRIVET	*Examinateurs*
	P. MESNAGE	
	J. UEBERSFELD	

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

N° d'ordre :
9

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Gérard THÉOBALD

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude de la résonance et de la relaxation paramagnétiques électroniques

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 10 Juillet 1962 devant la Commission d'examen :

MM. A. KASTLER — *Président*
P. GRIVET, P. MESNAGE, J. UEBERSFELD — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

UNIVERSITÉ DE BESANÇON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. GLANGEAUD.

Professeurs honoraires : MM. BAILLAUD, TOURNEUX, TRILLAT, VINCENSINI, JULLIEN, THIRY.

Maître de Conférences honoraire : M. GRANIER.

Doyen : M. JACQUEMAIN — Chimie appliquée.

Assesseur : M. MESNAGE — Chronométrie.

Professeurs : MM. TRONCHET — Botanique.
DUFFIEUX — Physique générale.
CHATELET — Mathématiques.
PERROT — Chimie générale.
DREYFUSS — Géologie-Minéralogie.
THÉOBALD — Paléontologie et Géologie stratigraphique.
CROISOT — Méthodes mathématiques de la Physique.
DELHAYE — Astronomie.
QUANTIN — Botanique.
CHALEAT — Mécanique appliquée.
UEBERSFELD — Physique.
RIPPLINGER — Zoologie.
NAHON — Mécanique générale.
BERNARD — Chimie physique.

Maîtres de Conférences :

MM. PHAM MAU QUAN — Mathématiques.
RIGAL — Calcul numérique.
BAILLAUD — Botanique.
POTIER — Physique des solides.
Mme ROZIS — Physique.
MM. THIÉBAUT — Géologie-Minéralogie
GOMOT — Biologie animale.
VIENOT — Physique.
MOTCHANE — Électronique.
REAL — Zoologie.
RÉMOND — Chargé d'enseignement de la Maîtrise de conférences de Chronométrie.

Secrétaire principal : M. LAMBERT.

A MES PARENTS

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MON MAITRE,

LE PROFESSEUR J. UEBERSFELD

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté des Sciences de Besançon sous la direction de M. Uebersfeld, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, Sous-Directeur du Laboratoire de l'Horloge Atomique du C. N. R. S. Qu'il me soit permis de le remercier de m'avoir accepté dans son laboratoire, de m'avoir proposé mon sujet de recherche et prodigué ses conseils tout au long de ce travail.

Je voudrais remercier M. Kastler, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire de l'Horloge Atomique du C. N. R. S., pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je suis reconnaissant à M. Grivet, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, et à M. Mesnage, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Je voudrais dire à M. Motchane, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Besançon, combien je lui sais gré des fructueuses discussions que j'ai eues avec lui.

Je n'aurais garde d'oublier de mentionner l'aide efficace qui m'a été apportée par tout le personnel du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et du Laboratoire de l'Horloge Atomique du C. N. R. S., particulièrement par MM. Prétot et Grand, électroniciens.

Je voudrais enfin exprimer ma reconnaissance à de nombreuses personnes de la Faculté des Sciences qui m'ont aidé pour des questions annexes, en particulier M. Rigal, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, pour les problèmes de calcul numérique.

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
(Professeur J. Uebersfeld)
32, rue Mégevand, Besançon

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉSONANCE ET DE LA RELAXATION PARAMAGNÉTIQUES ÉLECTRONIQUES

Par

Jean-Gérard THÉOBALD

INTRODUCTION

Une expérience de résonance magnétique consiste à transmettre l'énergie d'un champ magnétique H_1 de fréquence ν à des spins S placés dans un champ magnétique continu H. Le champ H_1 n'agit directement que sur les spins dont la fréquence de Larmor est $\nu = \frac{|\gamma|H}{2\pi}$.

Le problème est de savoir si l'énergie du champ électromagnétique est transmise à tous les spins du système, et dans l'affirmative, comment elle se distribue entre les différents spins.

Les fréquences de Larmor des différents spins ne sont pas toutes les mêmes. Cette dispersion, qui se traduit par une largeur de raie, vient du fait que le champ magnétique vu par les différents spins varie d'un spin à l'autre, soit du fait des inhomogénéités du champ continu appliqué, soit par suite du champ créé par les spins S voisins ou par des spins de nature différente.

En résonance électronique, l'inhomogénéité du champ expérimental H n'intervient que rarement, car les moments magnétiques électroniques étant élevés, les interactions entre spins sont la cause dominante de la largeur de raie, au moins dans les systèmes concentrés.

En étudiant la résonance paramagnétique des ions en solution diluée, Bleaney (5) *montra l'existence d'une structure hyperfine due à l'interaction de l'électron non apparié avec le noyau de l'ion. Il s'agissait là d'un exemple particulièrement simple d'inhomogénéité.*

Plus tard, l'étude des radicaux libres devait conduire à des structures hyperfines beaucoup plus complexes car dans ce dernier cas l'électron célibataire est délocalisé et interagit avec plusieurs noyaux. De plus, dans de nombreux cas, même lorsque la dilution est suffisante pour que l'interaction mutuelle des spins ne masque plus la structure hyperfine, il est impossible d'observer cette dernière ; c'est le cas par exemple des centres F dans les cristaux ioniques et des centres paramagnétiques dans les charbons.

Comme de toute manière des noyaux paramagnétiques sont présents (tels que les noyaux hydrogène dans les charbons), il est raisonnable d'admettre que la largeur observée de la raie est due à une structure hyperfine non résolue. C'est ce qu'a fait Portis (29) (30) ; *il a alors divisé l'ensemble des spins en groupes, ou, comme il les a appelés, en « paquets de spins », un paquet de spins étant composé de tous les spins placés dans des champs locaux identiques, c'est-à-dire ayant la même fréquence de Larmor. Chaque paquet de spins est considéré comme un système « homogène » (au sens de la thermodynamique)*

sans interaction avec les autres paquets ; la raie de résonance observée (dite raie inhomogène) est alors constituée par l'enveloppe des raies de résonance dues à chaque paquet de spins et reproduit en première approximation la répartition des fréquences de Larmor dans l'ensemble du système de spins.

Feher (11) *a étudié cette répartition par sa belle méthode de la double résonance « ENDOR » et a pu déterminer les valeurs de l'interaction de l'électron célibataire avec les différents noyaux. Notons en passant que cette valeur est donnée par la séparation des raies dans le cas particulier où la structure fine est résolue.*

Dans notre travail nous avons pris le modèle de Portis comme modèle de base et nous avons cherché à voir comment les expériences de passage rapide à champ H_1 faible pouvaient être interprétées à l'aide de ce modèle. C'est ainsi que nous avons mis en œuvre une méthode de mesure de la largeur des paquets de spins. La largeur du paquet de spins constitue une donnée supplémentaire des résultats de la technique « ENDOR » pour caractériser une raie inhomogène. Nous avons appliqué cette méthode à divers charbons et confronté les résultats obtenus avec ceux qu'on peut tirer des études plus classiques de saturation que nous avons également mises en œuvre.

Les résultats trouvés par les deux méthodes sont concordants. Ils sont également en accord raisonnable avec ceux obtenus par M. J. L. Motchane (25) *et Mme M. Jacubowiez* (21) *dans leurs expériences de polarisation dynamique, ce qui semble donner une certaine validité au concept quelque peu arbitraire de paquets de spins sans interaction mutuelle. Au cours de notre travail, nous avons été amenés à développer la technique de modulation haute fréquence et nous en avons profité pour réaliser un spectromètre à très haute sensibilité que nous décrirons dans cette thèse.*

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

A. — Le phénomène de relaxation

Des spins S de rapport gyromagnétique γ placés dans un champ magnétique continu d'intensité H précessionnent autour de ce champ à la fréquence $\nu = \frac{|\gamma| H}{2\pi}$, appelée fréquence de Larmor. L'application d'un champ magnétique tournant H_1 de fréquence ν et contenu dans un plan perpendiculaire à H modifie l'orientation et l'énergie des spins. C'est le phénomène de résonance magnétique.

Si on adopte le point de vue de la spectroscopie, on dira que dans un échantillon placé dans un champ magnétique uniforme et constant, les spins électroniques S peuvent occuper deux niveaux d'énergie différents E_1 et E_2 ($E_1 > E_2$ par exemple). L'étude statistique des systèmes de spins montre qu'il y a alors un plus grand nombre de spins dans l'état d'énergie E_2 que dans l'état d'énergie E_1. L'ensemble du système est donc capable d'absorber l'énergie fournie par le champ magnétique tournant, et des spins passent du niveau E_2 au niveau E_1. L'application du champ tournant tend à égaliser les populations des deux niveaux. Lorsqu'on a égalisé les populations, on dit qu'on a saturé le système des spins qui n'est plus capable d'absorber de l'énergie.

En fait lorsque le champ H_1 n'est pas trop intense, la saturation ne se produit pas, ce qui signifie que les spins sont capables de perdre l'énergie fournie par le champ électromagnétique. Les processus qui permettent aux spins d'échanger leur énergie, soit avec le réseau, soit entre eux, sont les processus de relaxation. On distingue deux processus de relaxation.

1) La **relaxation spin-milieu ou spin-réseau** permet de transférer l'énergie du système des spins vers le réseau qui représente les autres degrés de liberté de l'échantillon et dont la capacité thermique est supposée infinie, hypothèse d'ailleurs légitime quand la température n'est pas trop basse. Parmi les mécanismes de relaxation spin-réseau, mentionnons le couplage spin-orbite et la modulation de l'énergie des spins par l'agitation thermique du réseau (phonons). La relaxation spin-réseau modifie l'énergie du système des spins, mais la température du réseau ne varie pratiquement pas puisque sa capacité thermique est infinie.

2) La **relaxation spin-spin** permet de transférer l'énergie localisée en un point du système de spins à tout le système. Parmi les mécanismes de relaxation spin-spin, on peut citer le renversement mutuel (« flip-flop ») de deux spins voisins et la relaxation croisée. Le premier peut se produire avec des paires de spins voisins en interaction alors que le deuxième met en jeu plusieurs spins.

L'échange d'énergie entre deux spins se produit par retournement en sens inverse « flip-flop » ; dans ce cas, les variations d'énergie des deux spins sont à peu près égales et de signes contraires, la différence étant fournie par l'interaction.

L'échange d'énergie entre plusieurs spins ou relaxation croisée peut se schématiser pour quatre spins par exemple de la façon suivante. Supposons que nous ayons trois espèces de transitions possibles correspondant aux différences d'énergie W_1, W_2, W_3, et qu'un

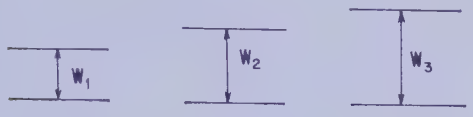

FIG. I.

spin subisse la transition (1) et un autre la transition (3) dans le sens des énergies croissantes. La relaxation peut faire passer les spins (1) et (3) dans leurs états d'énergie inférieure et faire passer deux spins (2) vers leur état d'énergie supérieure, à condition que $W_1 + W_3 = 2\,W_2$. La relaxation croisée conserve à peu près l'énergie Zeeman, les différences toujours très petites étant fournies par l'énergie d'interaction (8).

L'énergie d'interaction entre les spins électroniques est du type dipolaire. Pour deux spins de moments magnétiques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ séparés par le vecteur $\vec{r}_{12}$, elle est donnée par la relation :

$$\text{IA. 1} \qquad W_d = \frac{1}{r_{12}^3}\left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3\,\frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2}\right].$$

Cette relation peut s'écrire $W_{12} = -\vec{\mu}_2 . \vec{h}_{21}$ où $\vec{h}_{21}$ est le champ local produit par le spin (1) à l'emplacement du spin (2). Cette interaction dipolaire dépend fortement de la distance. Lorsque la concentration des spins électroniques devient élevée, le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques produit une nouvelle interaction dite interaction d'échange de la forme :

$$W_e = JS_1S_2$$

où J est l'intégrale d'échange. Cette interaction a généralement pour effet de faire fluctuer rapidement le champ créé par les spins voisins à l'emplacement d'un spin déterminé et par conséquent le champ local dû à l'interaction dipolaire.

B. — Raies homogènes. Raies inhomogènes

1) On dit qu'une raie de résonance d'un système de spins a une structure *homogène* lorsque sa largeur est due aux interactions des spins de ce système. La courbe de résonance (absorption) reproduit la répartition du champ local dû aux spins voisins. La largeur de la raie peut être réduite par le mouvement des spins ou par l'effet d'échange.

Une raie homogène est caractérisée par deux paramètres :

— Le temps t_1 de relaxation longitudinale ou de relaxation spin-réseau.

— Le temps t_2 de relaxation transversale ou de relaxation spin-spin.

La largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance à champ H_1 faible d'un système homogène est donnée par la relation :

$$\Delta H = \frac{2}{|\gamma|\,t_2}.$$

2) On dit qu'une raie de résonance a une structure *inhomogène* lorsque les variations du champ local sont dues à des causes extérieures au système des spins ; autrement dit, la contribution des spins voisins est généralement négligeable devant le champ créé par les éléments extérieurs tels que des spins I de nature différente. Des variations locales du champ électrique cristallin sont également sources d'inhomogénéités (par suite du couplage spin-orbite). La courbe de résonance reproduit la répartition des fréquences de Larmor électroniques ou ce qui revient au même, la répartition du champ local h ; lorsque le champ local ne peut prendre qu'un nombre limité de valeurs, la raie peut avoir une structure ; quand les spins I sont ceux des noyaux, on dit que la raie présente une structure hyperfine.

Les spins qui ont la même fréquence de Larmor — le champ magnétique continu appliqué étant supposé uniforme — constituent ce qu'on appelle un *paquet de spins*. Un paquet de spins est caractérisé par le fait que la dispersion des fréquences de résonance des spins d'un même paquet est due au couplage des spins S avec le réseau (durée de vie) et aux interactions des spins entre eux ; les interactions entre les spins de deux paquets sont supposées beaucoup plus faibles. Deux paquets de spins forment donc deux systèmes indépendants au sens thermodynamique. Une conséquence de ce dernier point est la suivante : si on applique au système des spins placé dans un champ continu H un champ H_1 de fréquence égale à la fréquence de Larmor d'un paquet de spins, seuls les spins de ce paquet seront perturbés. On pourra par exemple les saturer sans transférer d'énergie aux autres paquets de spins (7). On peut par exemple « creuser un trou » dans une raie de résonance (7), trou dont la largeur n'est d'ailleurs pas forcément égale à la largeur d'un paquet de spins. Un paquet de spins formant un système indépendant on peut le décrire comme une raie homogène à l'aide des deux paramètres t_1 et t_2. $\delta H = \frac{2}{|\gamma|t_2}$ représente la largeur de la courbe de résonance d'un paquet de spins.

A part les cas où la structure hyperfine est résolue, le champ local prend toute une suite de valeurs continues et la raie de résonance expérimentale apparaît

comme la superposition des raies de résonance des paquets de spins. On pourra définir un temps T_2^* par la relation $\frac{2}{|\gamma| T_2^*} = \Delta H$, ΔH étant la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance.

Remarque. — Il se peut aussi que le champ continu appliqué ne soit pas uniforme dans l'espace occupé par l'échantillon. Dans ce cas on obtient aussi une raie à structure inhomogène ; mais, alors que dans le cas des raies inhomogènes étudiées précédemment, le champ local peut avoir des valeurs différentes en des points très voisins, le champ local, lorsque le champ directeur est inhomogène, prend des valeurs voisines en des points voisins de l'échantillon. Par suite, il n'est pas possible de considérer les paquets de spins d'une telle raie comme indépendants.

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, la distinction entre raies homogènes et raies inhomogènes est quelque peu académique étant donné que les spins des différents paquets peuvent malgré tout interagir entre eux, par exemple par relaxation croisée, ce qui fait que pratiquement aucune raie n'est ni complètement homogène, ni complètement inhomogène. Mais l'utilisation de ce concept est commode du point de vue phénoménologique. Par ailleurs, nous constaterons que la description des raies inhomogènes à l'aide de la notion de paquet de spins contient une réalité physique.

C. — Description phénoménologique de la résonance et de la relaxation

Soit un trièdre fixe $Oxyz$ dont nous orientons l'axe Oz suivant le champ magnétique continu. Appliquons à un échantillon placé dans le champ continu $\vec{H}$ un champ tournant $\vec{H}_1$ contenu dans le plan xOy. Le mouvement du moment macroscopique $\vec{M}$ en l'absence de relaxation est décrit par l'équation :

IC 1 $$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{H}_1).$$

On rend compte du phénomène de relaxation pour une raie homogène ou pour un paquet de spins en écrivant que le retour des composantes M_x, M_y, M_z de l'aimantation M à leurs valeurs d'équilibre $M_x = 0$, $M_y = 0$, $M_z = M_0$, se fait de façon exponentielle :

IC 2 $$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{t_2}; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{t_2}; \quad \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{t_1}.$$

On introduit deux constantes de temps différentes suivant que l'on considère la composante M_z du moment magnétique parallèle au champ continu ou les composantes M_x et M_y perpendiculaires au champ continu. En effet, une variation de M_z fait varier l'énergie potentielle de la substance, ce qui suppose l'intervention du réseau. Une variation de M_x et M_y ne produit pas de variation d'énergie potentielle et peut s'effectuer uniquement par des interactions entre spins. Les constantes de temps t_1 et t_2 sont les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin.

F. Bloch (6) écrit l'équation complète du mouvement en superposant les équations IC 1 et IC 2, ce qui donne :

IC 3 $$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{H}_1) - \frac{M_x}{t_2}\vec{i} - \frac{M_y}{t_2}\vec{j} - \frac{M_z - M_0}{t_1}\vec{k}.$$

Appelons H_x, H_y et H_z les composantes de $\vec{H} + \vec{H}_1$. Les composantes H_x et H_y du champ tournant $\vec{H}_1$ de pulsation ω_0 s'écrivent $H_x = H_1 \cos \omega_0 t$; $H_y = \mp H_1 \sin \omega_0 t$. Les deux signes $\mp$ se rapportent respectivement aux valeurs positives et négatives de γ. De plus, $H_z = H$. Si on développe IC 3, on obtient le système suivant :

IC 4
$$\begin{aligned} &\frac{dM_x}{dt} - \gamma(M_y H_z - M_z H_y) + \frac{M_x}{t_2} = 0. \\ &\frac{dM_y}{dt} - \gamma(M_z H_x - M_x H_z) + \frac{M_y}{t_2} = 0. \\ &\frac{dM_z}{dt} - \gamma(M_x H_y - M_y H_x) + \frac{M_z - M_0}{t_1} = 0. \end{aligned}$$

Il est commode d'introduire deux nouvelles grandeurs u et v par les relations :

$$\begin{aligned} M_x &= u \cos \omega_0 t + \varepsilon v \sin \omega_0 t \\ M_y &= u \sin \omega_0 t - \varepsilon v \cos \omega_0 t \end{aligned}$$

où :

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{|\gamma|}.$$

En posant $\Delta\omega = |\gamma| H - \omega_0$, les équations IC 4 deviennent :

IC 5
$$\begin{aligned} &\frac{du}{dt} + \frac{u}{t_2} + \Delta\omega v = 0. \\ &\frac{dv}{dt} + \frac{v}{t_2} - \Delta\omega u = -|\gamma| H_1 M_z. \\ &\frac{dM_z}{dt} - |\gamma| H_1 v + \frac{M_z - M_0}{t_1} = 0. \end{aligned}$$

Remarque. — Les quantités u et v que nous venons d'introduire, ainsi que M_z sont les composantes de l'aimantation dans un trièdre mobile $Ox'y'z$ (« référentiel tournant ») dont l'axe Oz coïncide avec le champ statique H, et dont l'axe Ox' est aligné suivant H_1.

Les équations IC 5 sont valables pour une raie

homogène ou pour un paquet de spins résonnant lorsque le champ continu a la valeur $H_0 = \frac{\omega_0}{|\gamma|}$.

Pour un paquet de spins résonnant, non pas au champ $H_0 = \frac{\omega_0}{|\gamma|}$, mais au champ $H_0 + h$ (h étant le champ local) les équations précédentes sont encore valables à condition de remplacer $\Delta\omega = |\gamma| H - \omega_0$ par $\Delta\omega = |\gamma| (H - h) - \omega_0$ et la solution des équations de Bloch pour une raie inhomogène (formée de paquets de spins) s'obtiendra en sommant les solutions partielles obtenues pour les différents paquets de spins. Cette façon de faire suppose que les paquets de spins se superposent sans interagir. C'est l'hypothèse que nous ferons systématiquement dans la suite de notre travail pour les calculs de modulation aussi bien que pour les calculs de saturation.

D. — Observation de la résonance électronique

La valeur H du champ continu utilisé détermine la fréquence ν du champ H_1 par la relation $2\pi\nu = |\gamma| H$.

Cette fréquence pourra se situer soit dans le domaine haute fréquence, soit dans le domaine micro-onde. Dans les deux cas les appareils (oscillographes, enregistreurs) fournissent des indications qui permettent de reproduire u ou v. La résolution des équations de Bloch fournit l'expression théorique des signaux observés sur l'écran de l'oscillographe ou sur l'enregistreur.

On peut distinguer plusieurs cas d'observation correspondant à des cas différents de résolution de l'équation de Bloch suivant la vitesse de variation dans le temps du champ magnétique appliqué (cas de « passage »). Par ailleurs, dans chacun des cas de passage deux situations seront à envisager, celle où le champ H_1 est faible et celle où le champ H_1 est intense.

1) **Passage lent.** — On dira que le passage est lent si à chaque instant du passage, l'aimantation est dans son état d'équilibre thermodynamique. Ceci se produit lorsque la vitesse de variation du champ magnétique continu satisfait à l'inégalité $\frac{dH}{dt} \ll \frac{1}{|\gamma| t_2}$. L'équation de Bloch s'intègre en écrivant que :

$$\frac{dMx}{dt} = \frac{dMy}{dt} = \frac{dMz}{dt} = 0$$

$\left(\frac{dH}{dt}\right.$ est considéré comme nul$\left.\right)$. On est en régime de saturation ou de non-saturation suivant que $\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2$ est plus grand ou beaucoup plus petit que 1.

2) **Passage rapide.** — On dit que le passage est rapide lorsqu'on ne peut plus considérer $\frac{dMx}{dt}, \frac{dMy}{dt}, \frac{dMz}{dt}$ comme nuls. Un grand nombre de cas physiques distincts peuvent se présenter suivant les valeurs relatives de $H_1, \frac{1}{t_1}, \frac{1}{t_2}$ et $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}}$.

Si on considère uniquement le cas d'une raie homogène, le passage est dit adiabatique lorsque la vitesse de variation du champ continu obéit à la double inégalité :

$$\frac{1}{t_2} \ll \frac{1}{H_1} \frac{dH}{dt} \ll |\gamma| H_1$$

dans ce cas, l'aimantation est constamment colinéaire au vecteur $\vec{H} - \frac{\vec{\omega_0}}{|\gamma|} + \vec{H_1}$ appelé champ efficace. Le passage est dit soudain lorsque la double inégalité $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} \gg \frac{1}{t_2} \gg |\gamma| H_1$ est satisfaite.

Les termes « soudain » et « adiabatique » sont pris au sens d'Ehrenfest et concernent par conséquent le mouvement des spins indépendamment de toute question de relaxation.

Les différents cas de passage seront étudiés à l'aide d'un balayage sinusoïdal dont la fréquence est variable ; en particulier, nous serons amenés à étudier un cas de passage presque soudain où l'on a :

$$\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}}\, t_2 \simeq 1 \text{ (double modulation).}$$

Nous allons étudier du point de vue théorique les méthodes d'observation de la résonance électronique et leur utilisation en vue de déterminer les caractéristiques des paquets de spins et la structure des raies.

Nous étudierons d'abord les méthodes donnant t_2 seul, c'est-à-dire les méthodes utilisant un champ H_1 faible. Nous étudierons ensuite les méthodes où intervient un champ H_1 intense, et qui permettent de déterminer à la fois t_1 et t_2. Au cours de cette étude, nous examinerons en détail les méthodes que nous avons utilisées expérimentalement :

a) passage presque soudain,
b) double modulation,
c) saturation en passage lent.

Nous décrirons ensuite les dispositifs expérimentaux et les résultats obtenus pour la structure des raies de résonance des charbons.

CHAPITRE II

A. — ÉTUDE THÉORIQUE DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU TEMPS t_2 EN L'ABSENCE DE SATURATION

a) Méthode du passage presque soudain

Introduction. — Les phénomènes de passage rapide en résonance magnétique se produisent lorsqu'on traverse la raie de résonance en des temps courts ou du même ordre que les temps de relaxation $\left(\sqrt{|\gamma|\frac{dH}{dt}} > \frac{1}{t_2}\right)$. Le passage rapide, lorsqu'on utilise un champ H_1 relativement faible, conduit à l'observation d'oscillations amorties se produisant après le passage à la résonance. Ce cas particulier s'appelle passage presque soudain. L'interprétation du phénomène est due à B. Jacobson et R. Wangsness (20).

Le phénomène de battements s'observe facilement en résonance magnétique nucléaire car les temps de relaxation sont longs ; ils varient entre quelques secondes et quelques centièmes de seconde. Il n'en est plus de même en résonance électronique où les temps de relaxation sont très courts et varient entre 10^{-3} et 10^{-8} seconde.

La première expérience de passage rapide en résonance magnétique électronique en champ faible a été réalisée par Bene (3) et ses collaborateurs en 1955 sur des solutions ammoniacales de sodium présentant une raie de résonance exceptionnellement fine (environ 25 milligauss). Le passage rapide était obtenu pour des vitesses de passage de 15 000 gauss par seconde, le champ directeur ayant une intensité de 20 gauss. Disposant d'un balayage sinusoïdal haute fréquence, nous avons observé le phénomène en résonance électronique sur un anthracite des Alpes dont la raie a 1,4 gauss de large, la description de ces expériences sera faite au chapitre III. Nous commencerons par rappeler l'interprétation des oscillations amorties (Wiggles) dans le cas d'une raie homogène. Nous verrons ensuite ce qu'il en advient dans le cas des raies inhomogènes.

Forme d'une raie de résonance homogène dans le cas de passage presque soudain. — 1° Supposons d'abord que le temps de passage à travers la raie soit beaucoup plus petit que le temps de relaxation t_2, ce qu'on écrit :

$$\sqrt{|\gamma|\frac{dH}{dt}}\, t_2 \gg 1.$$

Cette hypothèse permet de négliger les phénomènes de relaxation pendant la période de résonance et permet de donner une explication très simple du phénomène. On peut considérer que le phénomène se décompose en deux phases :

1° Une phase de résonance se produisant lorsque le champ magnétique prend les valeurs voisines de la résonance. Le moment magnétique est alors éloigné de sa position d'équilibre. Le champ magnétique quitte la zone de résonance en des temps plus courts que les temps de relaxation et le moment magnétique est abandonné dans un état de non-équilibre.

2° Une phase de précession libre. Le moment magnétique précessionne autour du champ magnétique avec la vitesse angulaire $\omega = \gamma H$ et en même temps, tend à redevenir parallèle à H. La composante transversale Mh décroît avec la constante de temps t_2, temps de relaxation transversal. On a $Mh = Mh_0 e^{-t/t_2}$. Le moment magnétique M précessionne autour de H à la vitesse angulaire ω, le champ H_1 tourne autour de H avec la vitesse angulaire ω_0 de telle sorte que dans le « trièdre tournant » à la vitesse ω_0, la vitesse de précession est $\omega - \omega_0$. Nous supposerons que le champ magnétique varie linéairement et que l'on a :

$$\omega - \omega_0 = |\gamma| \frac{dH}{dt} dt.$$

L'angle $\alpha = (O\vec{x}, \overrightarrow{Mh})$ varie à la vitesse $\frac{dH}{dt} = a$:

$$\alpha = \int_0^t a t dt = \frac{at^2}{2}.$$

Par suite, la composante de l'aimantation en quadrature avec H_1 est proportionnelle à :

$$v = M_{h0} \sin \frac{at^2}{2} \cdot e^{-t/t_2}.$$

Le signal se compose d'une série de battements admettant pour enveloppe une courbe décroissant avec la constante de temps t_2.

Cet exposé est trop simple lorsque les temps de passage à travers la raie sont du même ordre de grandeur que les temps de relaxation. Il faut alors répartir des équations de Bloch.

2° Phénomène de passage presque soudain dans le cas général.

En posant $f = v + iu$, les équations (IC 5) s'écrivent :

$$\frac{df}{dt} + \left(\frac{1}{t_2} + i\Delta\omega\right) f = -|\gamma| H_1 M_z.$$

IIA 1

$$\frac{dMz}{dt} + \frac{Mz - M_0}{t_1} = |\gamma| H_1 \varphi.$$

La solution de ce système s'écrit :

$$f = -|\gamma| H_1 \int_{-\infty}^{t} Mz(t') \mathbf{e}^{-\frac{t-t'}{t_2}} \mathbf{e}^{-i\int_{t'}^{t} \Delta\omega(t'')dt''} dt'$$

IIA 2

$$Mz = M_0 + |\gamma| H_1 \int_{-\infty}^{t} \varphi(t') \mathbf{e}^{-\frac{t-t'}{t_1}} dt'.$$

Les équations IIA 2 sont valables dans tous les cas. Nous allons introduire une hypothèse supplémentaire due aux conditions expérimentales. Si nous utilisons un champ H_1 faible, le moment magnétique est peu éloigné de sa position d'équilibre et on peut considérer Mz comme constant et écrire :

IIA 3 $$f = -|\gamma| H_1 M_0 \int_{-\infty}^{t} \mathbf{e}^{-\frac{t-t'}{t_2}} \mathbf{e}^{-i\int_{t'}^{t} \Delta\omega(t'')dt''} dt'.$$

C'est la solution proposée par Jacobson et Wangsness (20) et dont nous allons rappeler les grandes lignes.

Nous supposerons en outre que le temps de relaxation t_1 est plus petit que le temps qui sépare deux passages successifs. Le système a alors le temps de revenir à l'équilibre et un passage déterminé est indépendant de tous les autres. De plus, nous utilisons un balayage sinusoïdal ; nous supposerons que son amplitude est plus grande que la largeur de raie, ce qui permet de supposer sa variation linéaire dans toute la zone de résonance.

L'équation IIA 3 s'écrit après intégration par parties :

IIA 4

$$f = \varphi + iu = \frac{-|\gamma| H_1 t_2 M_0 (1 - i\Delta\omega t_2)}{1 + (\Delta\omega t_2)^2} - i|\gamma| H_1 M_0 \mathbf{e}^{-\frac{t}{t_2}} \mathbf{e}^{i\int_b^t \Delta\omega(t'')dt''} \cdot \int_{-\infty}^{t} \frac{dt' \mathbf{e}^{t'/t_2 + i\int_b^{t'} \Delta\omega(t'')dt''}}{\left(\frac{1}{t_2} + i\Delta\omega(t')\right)} \frac{d\Delta\omega}{dt}.$$

Les courbes représentant u et φ ont été données par les auteurs. Nous reproduisons celle concernant φ pour différentes valeurs du paramètre $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2$ (fig. 2). Dès que $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2 \geqslant 1$ le rapport du premier maximum au premier minimum de la courbe permet de calculer une valeur correcte de t_2.

Si on porte en abscisse non plus la quantité $\Delta\omega t_2$ mais une quantité proportionnelle au temps, la disposition relative des courbes n'est plus la même comme le montre la figure 3.

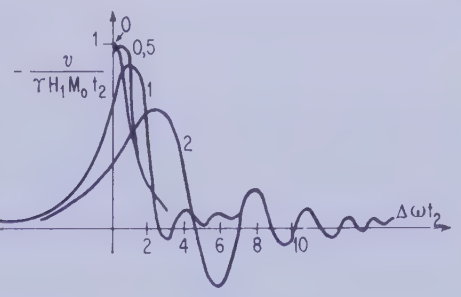

FIG. 2.

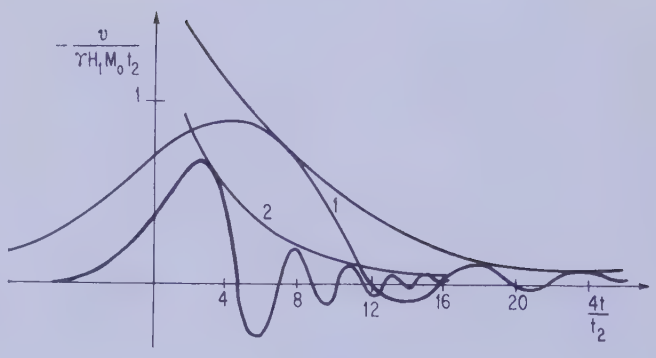

FIG. 3.

Cette deuxième façon de tracer les courbes fait apparaître le fait suivant : le taux de décroissance des oscillations est plus rapide si $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2 = 2$ par exemple que si $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2 = 1$; autrement dit, si on mesure t_2 en tenant compte uniquement du taux de décroissance des oscillations, on trouvera une valeur de t_2 apparente plus grande pour :

$$\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2 = 1$$

que pour :

$$\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2 = 2.$$

Le temps de relaxation apparent mesuré variera en sens inverse de la vitesse de balayage. Cependant, la valeur vraie de t_2 pourra être obtenue. Ce point sera exposé au chapitre III C à propos des expériences de passage presque soudain sur l'anthracite.

Les résultats ci-dessus sont valables pour une raie homogène ou un paquet de spins ; ils ne sont plus suffisants si la raie est inhomogène, que cette inhomo-

généité soit due au champ expérimental ou à la nature même de la raie étudiée.

Forme d'une raie inhomogène dans le cas de passage presque soudain. — Nous nous occuperons seulement du cas I. Pour les spins électroniques ayant leur résonance non au champ H_0 — H_0 étant la valeur correspondant au centre de la raie — mais au champ $H_0 + h$, on doit remplacer $\omega - \omega_0 = |\gamma| \frac{dH}{dt} dt$ par $\omega - \omega_0 = |\gamma| \frac{dH}{dt} dt - |\gamma| h$. Le signal fourni par ce paquet de spins deviendra :

IIA 5 $$dMy = M_{h0} e^{-t/t_2} \sin\left(\frac{at^2}{2} - |\gamma| ht\right).$$

Dans cette équation t_2 est le temps de relaxation du paquet de spins. Soit $\varphi(|\gamma| h)$ la fonction de répartition des paquets de spins. Nous la supposerons paire. On a $\int_{-|\gamma|H_0}^{+\infty} \varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h = 1$, H_0 étant la valeur du champ magnétique correspondant à la résonance. Comme on est en champ statique fort, on peut pratiquement écrire :

IIA 6 $$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h = 1.$$

Si $\varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h$ est le pourcentage de spins résonnant au champ $H_0 - h$, on écrira :

IIA 7 $$dMy = M_{h0} e^{-t/t_2} \sin\left(\frac{at^2}{2} - \gamma ht\right) \varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h.$$

Le signal donné par l'ensemble des spins est proportionnel à :

IIA 8
$$My = 2M_{h0} e^{-t/t_2} \sin\frac{at^2}{2} \int_0^{+\infty} \cos(|\gamma| ht) \varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h.$$

L'enveloppe des oscillations n'est plus e^{-t/t_2} mais :

IIA 9 $$e^{-t/t_2} F(t) = e^{-t/t_2} \int_0^{+\infty} \cos(|\gamma| ht) \varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h.$$

L'enveloppe de la raie est donc le résultat de deux phénomènes :

1) l'amortissement dû au temps de relaxation t_2 du paquet de spins ;

2) l'amortissement dû à la structure inhomogène de la raie de résonance.

En résonance électronique, les inhomogénéités sont dues au champ local et dans le cas de substances solides $\varphi(|\gamma| h)$ est souvent de la forme :

$$\varphi(|\gamma| h) = \frac{e^{-\frac{|\gamma|^2 h^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \text{ (forme gaussienne).}$$

On a $\Delta = 1{,}18\sigma$, σ étant la demi-largeur de raie (en fréquence).

Dans ces conditions :

$$F(t) = \int_0^{+\infty} \cos(|\gamma| ht) \varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h = \int_0^{+\infty} \frac{e^{-\frac{|\gamma|^2 h^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cos(|\gamma| ht) \times d|\gamma| h.$$

Cette dernière intégrale vaut :

$$F = e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}}.$$

En posant $T_2 = \frac{1}{\Delta} = \frac{1}{1{,}18\sigma}$, l'enveloppe des oscillations amorties s'écrira :

IIA 10 $$e^{-t/t_2} e^{-\frac{t^2}{2{,}8T_2^2}}.$$

Considérons le cas d'une fonction de répartition lorentzienne. Dans l'équation IIA 8, posons :

$$\varphi(|\gamma| h) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + |\gamma|^2 h^2 T_2^2}.$$

On obtient :

IIA 11
$$My = 2M_{h0} e^{-t/t_2} \left[\int_0^{\infty} \frac{T_2}{\pi} \frac{\cos|\gamma| ht}{1 + |\gamma|^2 h^2 T_2^2} d|\gamma| h\right] \sin\frac{at^2}{2} = M_{h0} e^{-t\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{t_2}\right)} \sin\frac{at^2}{2}.$$

Les formules IIA 10 et IIA 11 permettent théoriquement d'accéder au temps de relaxation t_2 des paquets de spins dont est composée une raie inhomogène. En fait, comme on a toujours $1/T_2 \gg 1/t_2$, l'influence de T_2 sur les oscillations sera prépondérante et masquera l'effet de t_2.

Comme l'étude expérimentale le montrera, l'observation du signal entier de passage presque soudain est très difficile. Cependant, comme on utilise un balayage sinusoïdal de pulsation Ω, le signal est périodique, se décompose en série de Fourier et on peut étudier un terme quelconque de la décomposition du signal en série de Fourier.

b) Double modulation en résonance électronique

En présence d'un champ de modulation HF, de pulsation Ω, les composantes u et v de l'aimantation peuvent se mettre sous forme d'un développement en

série de Fourier (12) (13) ; on pourra écrire par exemple :

IIA 12 $$f = (\varphi_0 + iu_0) + \sum_{n=1}^{\infty} (\varphi_{n,0} + iu_{n,0}) \sin n\Omega t + \left(\varphi_{n,\frac{\pi}{2}} + iu_{n,\frac{\pi}{2}}\right) \cos n\Omega t$$

φ_0, u_0, $\varphi_{n,0}$, $u_{n,0}$, $u_{n,\frac{\pi}{2}}$, $\varphi_{n,\frac{\pi}{2}}$ sont des constantes.

Nous avons observé dans nos expériences de modulation le terme constant ($f_0 = \varphi_0 + iu_0$) de ce développement et le terme d'ordre 1 ($f_1 = \varphi_1 + iu_1$).

Calcul du terme constant pour une raie homogène. — Dans le cas où le champ hyperfréquence n'est pas trop fort on a :

IIA 13 $$f = \varphi + iu = -|\gamma| H_1 M_0 \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t-t'}{t_2}} e^{-i\int_{t'}^{t} \Delta\omega(t'')dt''} dt',$$

$\Delta\omega$ représente (en pulsation) l'écart du champ magnétique à chaque instant à la valeur correspondant à la résonance. Si δ est la valeur instantanée du balayage lent et A sin Ωt la valeur instantanée du balayage HF (d'amplitude totale 2A et de pulsation Ω), on a :

$$\Delta\omega = |\gamma| \delta + |\gamma| A \sin \Omega t.$$

En portant dans l'équation IIA 12, on obtient :

IIA 14 $$f = -|\gamma| H_1 M_0 \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t-t'}{t_2}} e^{-\frac{i|\gamma|A}{\Omega}\cos \Omega t'} e^{\frac{i|\gamma|A}{\Omega}\cos \Omega t} e^{i|\gamma|\delta(t-t')} dt'.$$

Posons $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{t_2} + i|\gamma|\delta$ et $\frac{|\gamma|A}{\Omega} = \Delta$. Il vient :

IIA 15 $$f = -|\gamma| H_1 M_0 e^{i\Delta \cos \Omega t} \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t-t'}{\tau}} e^{i\Delta \cos \Omega t'} dt'.$$

En développant (2, p. 372), et en intégrant on trouve :

IIA 16
$$f = -|\gamma| H_1 M_0 \left[J_0(\Delta) + 2\sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Delta) \cos 2p\Omega t - 2i \sum_{p'=1}^{\infty} (-1)^{p'} J_{2p'-1}(\Delta) \cos (2p'-1)\Omega t \right]$$
$$\times \left[J_0(\Delta)\tau + \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Delta) \left(\frac{e^{i2p\Omega t}}{\frac{1}{\tau} + i2p\Omega} + \frac{e^{-i2p\Omega t}}{\frac{1}{\tau} - i2p\Omega} \right) \right.$$
$$\left. + i \sum_{p'=1}^{\infty} (-1)^{p'} J_{2p'-1}(\Delta) \left(\frac{e^{i(2p'-1)\Omega t}}{\frac{1}{\tau} + i(2p'-1)\Omega} - \frac{e^{-i(2p'-1)\Omega t}}{\frac{1}{\tau} - i(2p'-1)\Omega} \right) \right].$$

En développant le produit et en mettant f sous la forme IIA 12 on trouve pour le terme constant :

IIA 17 $$f_0 = -|\gamma| H_1 M_0 \left[J_0^2(\Delta)\tau + \sum_{1}^{\infty} J_n^2(\Delta) \left(\frac{1}{\frac{1}{\tau} + in\Omega} + \frac{1}{\frac{1}{\tau} - in\Omega} \right) \right].$$

Pour avoir l'absorption et la dispersion, on remplace $\frac{1}{\tau}$ par $\frac{1}{t_2} + i|\gamma|\delta$ et on prend les parties réelle et imaginaire.

On obtient finalement :

$$-\frac{\varphi_0}{|\gamma| H_1 M_0 t_2} = \frac{J_0^2(\Delta)}{1 + t_2^2 |\gamma|^2 \delta^2} + \sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(\Delta) \left[\frac{1}{1 + t_2^2 (|\gamma|\delta + n\Omega)^2} + \frac{1}{1 + t_2^2 (|\gamma|\delta - n\Omega)^2} \right].$$

$$\frac{u_0}{|\gamma| H_1 M_0 t_2} = \frac{|\gamma| t_2 \delta J_0^2(\Delta)}{1 + t^2 |\gamma|^2 \delta^2} + \sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(\Delta) \left[\frac{t_2 |\gamma|\delta + n\Omega t_2}{1 + t_2^2 (|\gamma|\delta + n\Omega)^2} + \frac{t_2 |\gamma|\delta - n\Omega t_2}{1 + t_2^2 (|\gamma|\delta - n\Omega)^2} \right].$$

Ces relations montrent que la raie observée se composera de séries de raies d'amplitude proportionnelle aux carrés des fonctions J_n, les raies d'ordre $\pm n$ étant distantes de $\frac{n\Omega}{|\gamma|}$ (en gauss) du centre de la raie.

Comparaison des résultats avec l'expérience. — Nous avons tracé les courbes φ_0 et u_0 correspondant à la valeur $\Omega t_2 = 0{,}440$ et à plusieurs valeurs de Δ. Les calculs numériques ont été faits sur la machine à calculer de l'Institut de Mathématiques de la Faculté des Sciences de Besançon. Les courbes théoriques sont représentées sur les figures 4, 5, 6, 7 pour l'absorption, 8, 9, 10, 11 pour la dispersion. En face de chaque figure théorique nous avons reproduit la courbe observée expérimentalement à l'aide du spectromètre décrit plus loin (fig. 4*a*, 5*a*, 6*a*, 7*a*, 8*a*, 9*a*, 10*a*, 11*a*). Les courbes ont été obtenues avec un anthracite de largeur de raie 1,4 gauss dont on a vérifié par des mesures de saturation que la raie est homogène. La fréquence de modulation est 0,85 MHz. On voit que l'accord est très bon.

Cas d'une raie inhomogène. — La difficulté lorsqu'on mesure le temps de relaxation t_2 d'un paquet

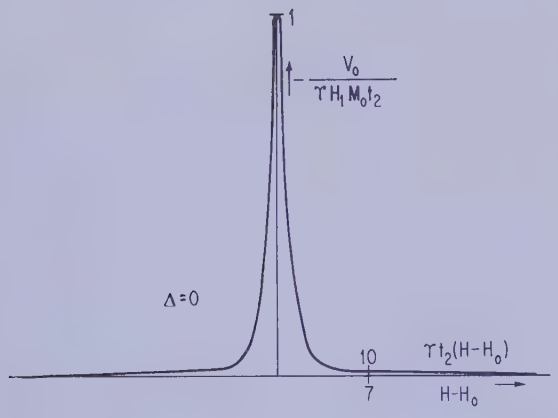

FIG. 4.

FIG. 4a.

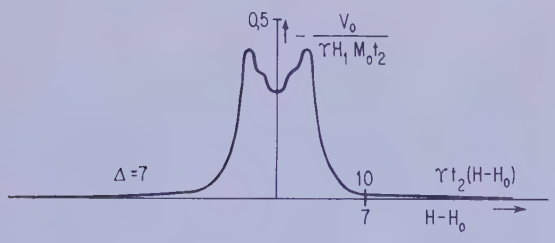

FIG. 5.

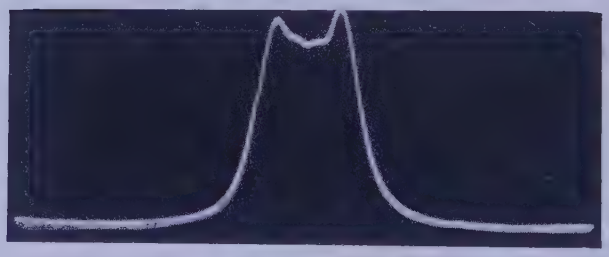

FIG. 5a.

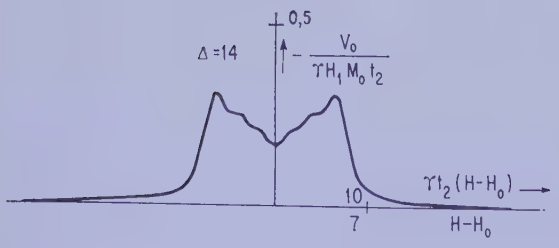

FIG. 6.

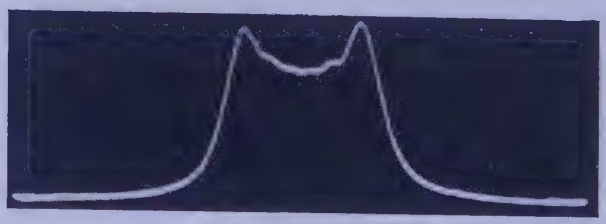

FIG. 6a.

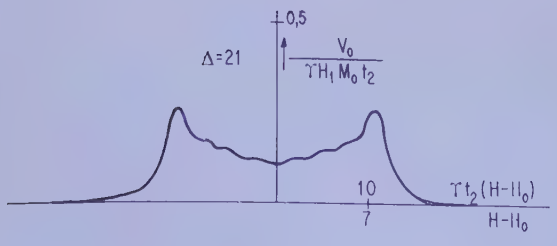

FIG. 7.

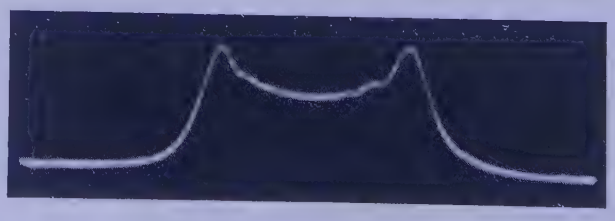

FIG. 7a.

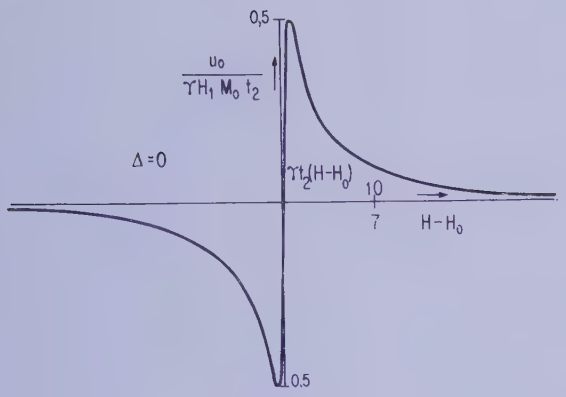

FIG. 8.

FIG. 8*a*.

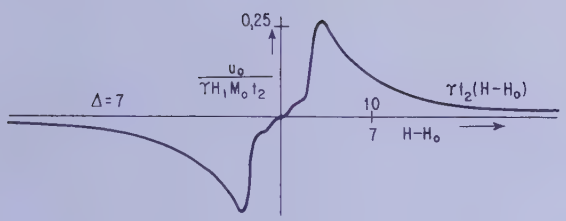

FIG. 9.

FIG. 9*a*.

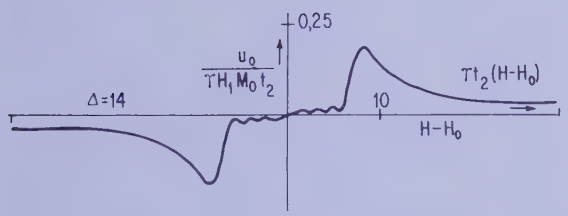

FIG. 10.

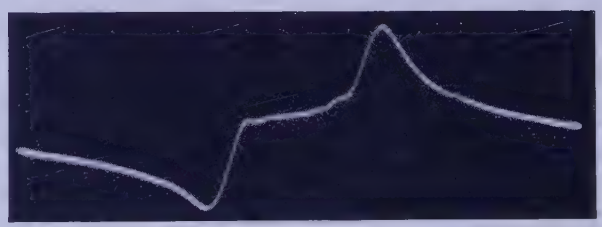

FIG. 10*a*.

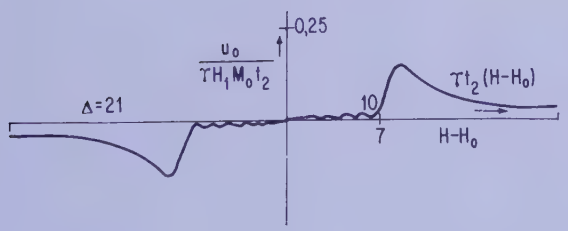

FIG. 11.

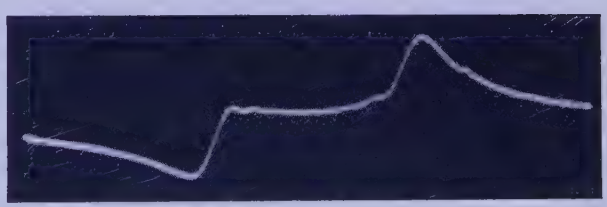

FIG. 11*a*.

FIG. 4*a* à 11*a*. — *Courbes expérimentales.*

FIG. 4 à 11. — *Courbes théoriques d'absorption et de dispersion (terme constant) pour un anthracite.*

de spins vient du fait que sa largeur est petite devant la largeur de la raie. La double modulation a pour effet d'élargir considérablement la raie d'un paquet de spins, donc d'en faire un effet important par rapport à la fonction de répartition. On peut se demander s'il n'y a pas là une méthode de mesure du temps de relaxation des paquets de spins.

Soit $\varphi(|\gamma|h)$ la fonction de répartition des paquets de spins. On a $\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(|\gamma|h)d|\gamma|h = 1$. En posant $\Omega t_2 = \lambda$, $|\gamma|\delta t_2 = x$ et $|\gamma|ht_2 = \xi$, la contribution d'un paquet de spins situé à la distance h du centre de la raie de répartition au signal de résonance (absorption) est :

$$\text{IIA 18}\quad -\frac{\nu_0}{|\gamma|H_1M_0t_2} = \varphi(|\gamma|h)\left[\frac{J_0^2(\Delta)}{1+(x-\xi)^2} + \sum_{n=1}^{\infty}J_n^2(\Delta)\left(\frac{1}{1+(x-\xi+n\lambda)^2}+\frac{1}{1+(x-\xi-n\lambda)^2}\right)\right] = \varphi(|\gamma|h)\mathcal{F}(x-\xi).$$

Supposons que la raie ait une forme de Lorentz :

$$\varphi(|\gamma|h) = \frac{T_2}{\pi}\frac{1}{1+T_2^2|\gamma|^2h^2}$$

le signal de résonance est proportionnel à :

$$-\frac{V_0}{|\gamma|H_1M_0t_2} = \int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(|\gamma|h)\mathcal{F}(x-\xi)d|\gamma|h.$$

Le calcul de l'intégrale :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{T_2}{\pi(1+T_2^2|\gamma|^2h^2)}\frac{t_2}{[1+(x-\xi+n\lambda)^2]}d|\gamma|h$$

donne le résultat :

$$I = \frac{1}{\left(\frac{1}{t_2}+\frac{1}{T_2}\right)\left[1+\frac{T_2^2t_2^2}{(t_2+T_2)^2}(|\gamma|\delta+n\Omega)^2\right]}.$$

Cette relation montre que tout se passe comme si la raie latérale d'ordre n était une raie de forme lorentzienne et de largeur correspondant au temps de la relaxation :

$$\text{IIA 19}\qquad \frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2}+\frac{1}{t_2}.$$

La double modulation ne permettra donc pas de savoir si une raie est homogène ou non, tout au moins à partir des hypothèses que nous avons prises au départ.

La double modulation permettra par contre dans certains cas de savoir si une raie a une forme lorentzienne ou non. On étudiera une grandeur caractéristique, par exemple le rapport $\frac{V_0}{V}$ de la hauteur au centre V_0 du signal de double modulation à la hauteur V de la raie normale ; on la comparera avec le rapport théorique correspondant au T_2^* apparent de la raie. Ce rapport est représenté figure 12 en fonction du paramètre ΩT_2^*. Cette méthode peut être plus sensible que l'étude de la raie simple car elle ne dépend pas de la réponse des amplificateurs à des niveaux très différents (ailes et centre de la raie).

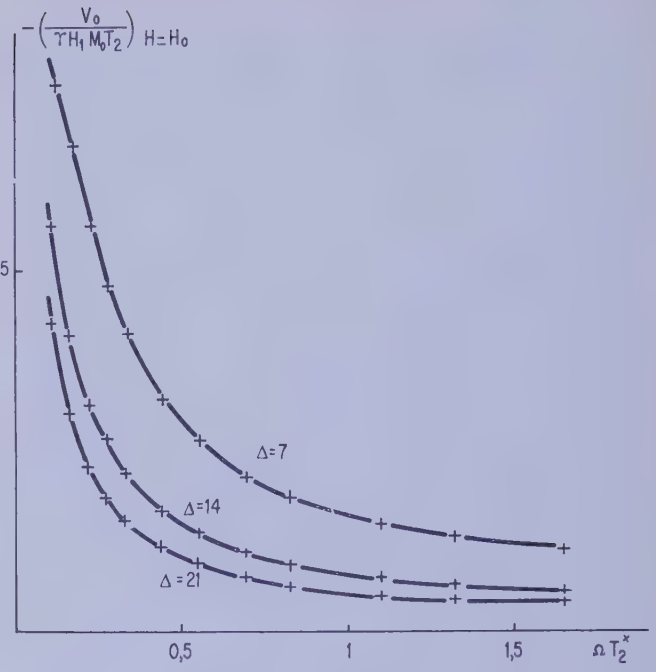

FIG. 12. — *Amplitude du signal de double modulation (absorption, terme constant) en fonction du paramètre* ΩT_2^*.

Calcul du terme d'ordre 1 $f_1 = v_1 + iu_1$. — Nous allons calculer le terme d'ordre 1 dans le cas où le champ de modulation est assez faible pour que, en développant les fonctions de Bessel en série nous puissions nous arrêter aux termes du premier degré en Δ. Comme l'amplitude du balayage utilisé ne dépasse pratiquement pas la largeur de raie de la substance à étudier, cela revient à écrire :

$$\frac{|\gamma|A}{\Omega} < 1 \quad \text{ou} \quad \Omega t_2 > 1.$$

Dans ces conditions on a : $J_0 = 1$, $J_1 = \frac{\Delta}{2}$, $J_{n>1} = 0$. Il vient alors :

$$\text{IIA 20}\quad f = -|\gamma|H_1M_0\left[J_0(\Delta)+2iJ_1(\Delta)\cos\Omega t\right]\times\left[\frac{J_0\left(\frac{1}{t_2}-i|\gamma|\delta\right)}{\left(\frac{1}{t_2^2}+|\gamma|^2\delta^2\right)} - \frac{iJ_1(\cos\Omega t+i\sin\Omega t)\left(\frac{1}{t_2}-i(|\gamma|\delta+\Omega)\right)}{\frac{1}{t_2^2}+(|\gamma|\delta+\Omega)^2}\right]$$

$$\left.\frac{iJ_1(\cos\Omega t - i\sin\Omega t)\left(\frac{1}{t_2} - i(|\gamma|\delta - \Omega)\right)}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2}\right].$$

Posons $C = \frac{|\gamma|^2 H_1 A M_0}{2\Omega}$. On écrira :

$$\varphi_1 = \varphi_{1,0}\sin\Omega t + \varphi_{1,\frac{\pi}{2}}\cos\Omega t$$

$$u_1 = u_{1,0}\sin\Omega t + u_{1,\frac{\pi}{2}}\cos\Omega t$$

avec :

$$\varphi_{1,0} = -C\left[\frac{1}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta + \Omega)^2\right)} - \frac{1}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2\right)}\right]$$

$$\varphi_{1,\frac{\pi}{2}} = -C\left[\frac{2|\gamma|\delta}{\frac{1}{t_2^2} + |\gamma|^2\delta^2} - \frac{|\gamma|\delta + \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta + \Omega)^2} - \frac{|\gamma|\delta - \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2}\right]$$

IIA 21

$$u_{1,0} = -C\left[-\frac{|\gamma|\delta + \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta + \Omega)^2} + \frac{|\gamma|\delta - \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2}\right]$$

$$u_{1,\frac{\pi}{2}} = -C\left[\frac{2}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + |\gamma|^2\delta^2\right)} - \frac{1}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta + \Omega)^2\right)} - \frac{1}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2\right)}\right].$$

Rappelons que le champ de modulation s'écrit :

$$H_m = A\sin\Omega t,$$

on voit que les $u_{1,0}$, $\varphi_{1,0}$, $\varphi_{1,\frac{\pi}{2}}$, $\varphi_{1,\frac{\pi}{2}}$ sont les composantes de la dispersion et de l'absorption respectivement en phase avec le champ de modulation et en quadrature avance sur lui. Notons que ces formules équivalent à celles de Halbach (16) et Hubbard et Rowland (18) lorsque H_1 tend vers 0.

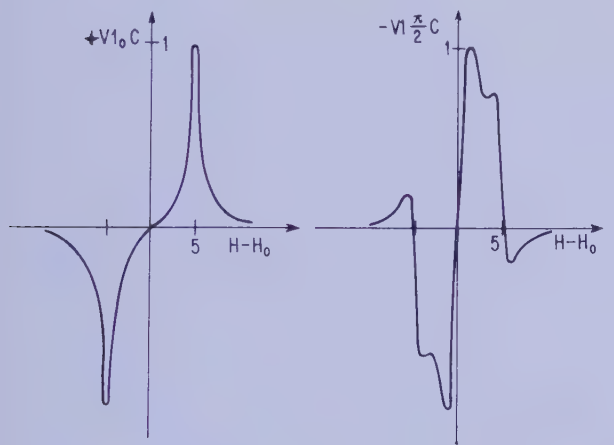

FIG. 13.

FIG. 14.

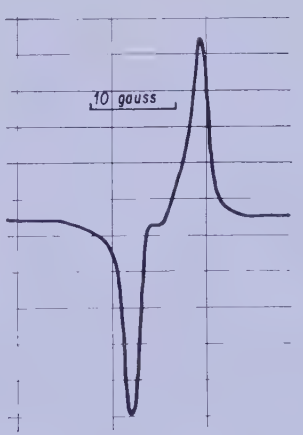

FIG. 13a.

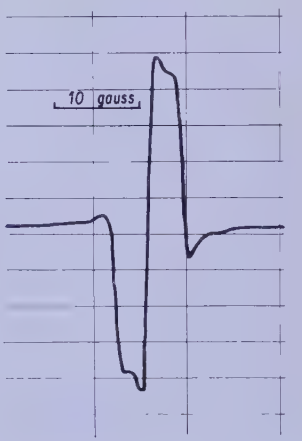

FIG. 14a.

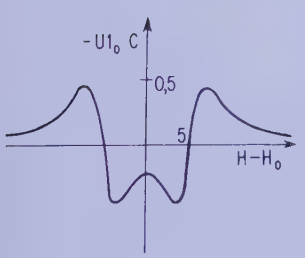

FIG. 15.

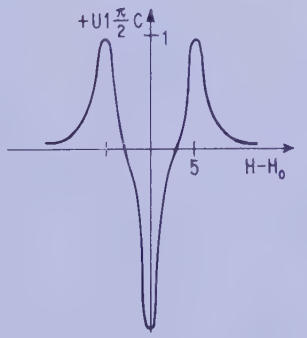

FIG. 16.

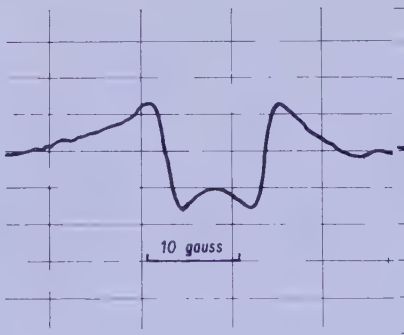

FIG. 15a.

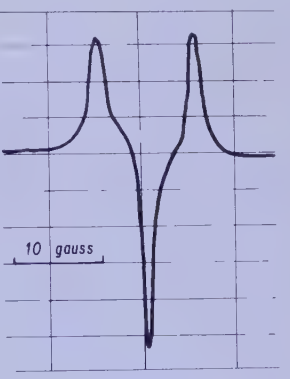

FIG. 16a.

FIG. 13 à 16. — *Courbes théoriques d'absorption et de dispersion (1er harmonique) pour un anthracite.*

FIG. 13a à 16a. — *Courbes expérimentales.*

Les courbes représentant $u_{1,0}$, $\varphi_{1,0}$, $\varphi_{1,\frac{\pi}{2}}$, $\varphi_{1,\frac{\pi}{2}}$ sont représentées sur les figures 13, 14, 15 et 16 ($\Omega = 2\pi 14.10^6$ $t_2 = 0{,}81.10^{-7}$). Les figures 13*a*, 14*a*, 15*a*, 16*a* représentent les courbes que nous avons observées expérimentalement avec de l'anthracite. L'accord est excellent. Des courbes analogues, mais en résonance nucléaire ont été observées précédemment par J. M. Rocard (31).

Les aires comprises sous les courbes expérimentales $u_{1,0}$ et $u_{1,\frac{\pi}{2}}$ vont nous permettre de déterminer le temps de relaxation t_2 d'un paquet de spins. Ces aires peuvent se calculer à partir de la théorie précédente, en présence d'un champ H_1 faible, mais suffisant pour que la composante de l'aimantation suivant Mz intervienne.

Reprenons les équations IIA-2. On a :

$$Mz = M_0 + |\gamma| H_1 \int_{-\infty}^{t} \varphi(t') e^{-\frac{t-t'}{t_1}} dt'.$$

Développons $\varphi(t')$ en série :

$$\varphi(t') = \varphi_0 + \sum_1^\infty \varphi_{n,0} \sin n\Omega t' + \varphi_{n,\frac{\pi}{2}} \cos n\Omega t'$$

qu'on peut encore écrire (13) :

$$\varphi(t') = \varphi_0 + \sum_1^\infty V_n \cos(n\Omega t' + \varphi_n),$$

V_n étant l'amplitude de l'harmonique n et φ_n sa phase. Dans ces conditions :

$$Mz = M_0 + |\gamma| H_1 t_1 \left[\varphi_0 + \sum_1 \frac{V_n}{\sqrt{1 + n^2\Omega^2 t_1^2}} \cos(n\Omega t + \varphi_n + \theta_n)\right]$$

avec :

$$\theta_n = \text{arc tg}(n\Omega t_1).$$

Si H_1 est petit, $|\gamma| H_1 \varphi_0 t_1$ est un infiniment petit du premier ordre par rapport à M_0, $|\gamma| H_1 V_1 t_1$ est un infiniment petit du deuxième ordre qu'on pourra négliger dans l'expression de Mz et les autres V_n pourront être négligés *a fortiori*. L'équation IIA 2 devient alors :

$$f = |\gamma| H_1 \int_{-\infty}^{t} (M_0 + |\gamma| H_1 \varphi_0 t_1) e^{-\frac{t-t'}{t_2} - i\int_{t'}^{t} \Delta\omega(t'')dt''} dt'$$

φ_0 ne dépendant pas du temps on peut écrire :

$$f = -|\gamma| H_1 (M_0 + |\gamma| H_1 \varphi_0 t_1) \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t-t'}{t_2} - i\int_{t'}^{t} \Delta\omega(t'')dt''} dt'.$$

Le calcul se poursuit ensuite comme précédemment, et on trouve :

$$\varphi_0 = -\frac{|\gamma| H_1 M_0 t_2}{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}.$$

$$u_{1,0} = -C\left[-\frac{|\gamma|\delta + \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta + \Omega)^2} + \frac{|\gamma|\delta - \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2}\right] \times \left[\frac{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2}{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}\right].$$

$$u_{1,\frac{\pi}{2}} = -C\left[\frac{2}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + |\gamma|\delta^2\right)} - \frac{1}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta + \Omega)^2\right)} - \frac{1}{t_2\left(\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2\right)}\right] \times \left[\frac{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2}{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}\right].$$

Si $|\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2 < \frac{1}{10}$ on pourra éventuellement remplacer :

$$\frac{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2}{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2} \quad \text{par} \quad 1 - \frac{|\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2}.$$

Calcul des surfaces : l'aire comprise sous la courbe $u_{1,0}$ vaut :

$$S_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} u_{1,0} d|\gamma|\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{C}{t_2}\left[-\frac{|\gamma|\delta + \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta + \Omega)^2} + \frac{|\gamma|\delta - \Omega}{\frac{1}{t_2^2} + (|\gamma|\delta - \Omega)^2}\right] \left[1 - \frac{|\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}{1 + |\gamma|^2\delta^2 t_2^2}\right] \times d|\gamma| h.$$

On trouve finalement :

$$S_1 = -\frac{|\gamma|^4 A H_1^3 M_0 t_1 t_2}{2\Omega} \frac{2\pi\lambda}{4 + \lambda^2}$$

et de même :

$$S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} u_{1,\frac{\pi}{2}} d|\gamma|\delta = -\frac{|\gamma|^4 A H_1^3 M_0 t_1 t_2}{2\Omega} \frac{\pi\lambda^2}{4 + \lambda^2}.$$

Les aires croissent comme le cube du champ H_1, dans le domaine des faibles puissances. Le rapport R des surfaces vaut $R = -\frac{S_2}{S_1} = \frac{\Omega t_2}{2}$. D'où un moyen de déterminer t_2.

Remarques. — 1) Le temps t_1 intervient dans les relations donnant S_1 et S_2, mais s'élimine lorsqu'on forme le rapport $\frac{S_2}{S_1}$.

2) Cette méthode de mesure du temps de relaxa-

tion t_2 permet d'éliminer l'opération peu précise de la mesure du champ H_1.

3) Il existe une limite théorique à l'utilisation de cette méthode de mesure de t_2. Elle est due comme pour la méthode de mémoire de phase, aux fluctuations dans le *temps* du champ magnétique continu (12).

Cas d'une raie inhomogène. — Le rapport des surfaces comprises sous les courbes $u_{1,\frac{\pi}{2}}$ et $u_{1.0}$ est indépendant de la fonction de répartition des paquets de spins. Il vaut $\frac{|S_2|}{|S_1|} = \frac{\Omega t_2}{2}$ où t_2 est le temps de relaxation caractérisant un *paquet de spins*.

En effet la contribution d'un paquet de spins résonnant au champ $H_0 + h$ au signal d'absorption $U_{1.0}$ s'écrit $u_{1,0}(|\gamma|\delta - h))\varphi(|\gamma|h)d(|\gamma|h)$. Le signal complet s'écrit :

$$U_{1.0} = \int_{\infty}^{-\infty} u_{1,0}(|\gamma|(\delta - h))\varphi(|\gamma|h)d|\gamma|h.$$

Posons $\int_{-\infty}^{+\infty} u_{1,0}(|\gamma|(\delta - h))d|\gamma|\delta = S_1$. L'aire comprise sous la courbe $u_{1.0}$ a pour expression :

$$\int_{-\infty}^{-\infty} U_{1.0}d|\gamma|\delta$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} u_{1,0}(|\gamma|(\delta - h))\varphi(|\gamma|h)d|\gamma|hd|\gamma|\delta$$
$$= \int_{-\infty}^{-\infty} S_1\varphi(|\gamma|h)d|\gamma|h = S_1.$$

De même :

$$\int_{\alpha}^{-\infty} U_{1,\frac{\pi}{2}}d|\gamma|\delta = S_2.$$

On aura alors :

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{\Omega t_2}{2}.$$

Il en résulte un moyen de déterminer t_2 que nous avons appliqué aux charbons.

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour déterminer t_2 à champ H_1 faible, par exemple la méthode de *mémoire de phase* que nous allons rappeler brièvement.

Supposons que nous observions un phénomène de passage presque soudain au moyen d'un balayage de période T_0. Si $t_2 < T_0/2$, le temps de relaxation t_2 étant inférieur au temps qui sépare deux passages, la résonance produit à chaque passage un signal indépendant du précédent. Si $t_2 > T_0/2$, les conditions initiales de chaque passage dépendent du passage précédent. On peut dire que le moment magnétique conserve *la mémoire* (12) des déphasages produits dans l'échantillon. On observe un signal avant et après la résonance.

Gabillard (12) a démontré que le rapport des amplitudes l_1 et l_2 de ces deux signaux fournit t_2 par la relation :

$$t_2 = T_0 \log \frac{l_2}{l_1}$$

où les inhomogénéités spatiales n'interviennent pas. Elle est donc théoriquement utilisable pour mesurer le temps de relaxation t_2 d'un paquet de spins.

B. — ÉTUDE THÉORIQUE DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU TEMPS t_2 EN PRÉSENCE DE SATURATION (champ H_1 important)

L'utilisation d'un champ H_1 intense dans les expériences de résonance a pour effet d'écarter considérablement l'aimantation de sa position d'équilibre. Mz ne peut plus être considéré comme constant ou comme variant très peu. Les méthodes utilisant un champ H_1 intense donnent à la fois t_1 et t_2.

Nous allons examiner la méthode de saturation en passage lent que nous avons utilisée. Nous donnerons ensuite quelques indications sur les autres méthodes, double résonance, méthodes d'impulsions, passage adiabatique, etc.

a) Saturation en passage lent

Raies homogènes. — La solution du système d'équation IC 5 dans le cas où on suppose les variations du champ magnétique continu H_0 assez lentes pour que :

$$\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{dMz}{dt} = 0$$

s'écrit :

$$u = \frac{|\gamma| H_1 t_2^2 \Delta\omega}{1 + (t_2\Delta\omega)^2 + (|\gamma| H_1)^2 t_1 t_2} M_0.$$

IIB 1 $v = -\frac{|\gamma| H_1 t_2}{1 + (t_2\Delta\omega)^2 + (|\gamma| H_1)^2 t_1 t_2} M_0.$

$$Mz = \frac{1 + (\Delta\omega t_2)^2}{1 + (t_2\Delta\omega)^2 + (|\gamma| H_1)^2 t_1 t_2} M_0.$$

Si nous introduisons une susceptibilité hyperfréquence $\chi = \chi' - i\chi''$ par les relations $u = \chi' H_1$,

$v = -\chi'' H_1$ et la susceptibilité statique par $M_0 = \chi_0 H_0$, la formule donnant le signal d'absorption s'écrit :

$$\chi'' H_1 = \frac{\chi_0 \omega_0 t_2 H_1}{1 + (t_2 \Delta\omega)^2 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}.$$

La hauteur maximum du signal est :

$$y = \frac{\chi_0 \omega_0 t_2 H_1}{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}.$$

Comme nous ne pouvons faire que des mesures relatives d'amplitude, nous pouvons écrire :

$$y = \frac{A H_1}{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}$$

où A est une constante.

La quantité t_2 est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur $\Delta H = \frac{2}{|\gamma| t_2}$ de la raie observée à faible puissance ($\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2 < 1$). Pour connaître t_1 il faut déterminer la quantité $|\gamma|^2 t_1 t_2$. Nous avons intérêt pour représenter les variations de l'absorption paramagnétique à chercher une grandeur variant linéairement en fonction de H_1 ou de H_1^2. On représente habituellement la quantité $\frac{H_1}{y} = \frac{1}{A}(1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2)$ en fonction de H_1^2. Si la raie est homogène, donc si son comportement est bien décrit par cette formule, la courbe représentant $\frac{H_1}{y}$ en fonction de H_1^2 est une droite de pente $p = \frac{1}{A}|\gamma|^2 t_1 t_2$ coupant l'axe des y en un point d'ordonnée $\left(\frac{H_1}{y}\right)_0 = \frac{1}{A}$. On aura :

$$|\gamma|^2 t_1 t_2 = \frac{p}{\left(\frac{H_1}{y}\right)_0} \quad \text{d'où} \quad t_1 = \frac{p}{\left(\frac{H_1}{y}\right)_0} \frac{1}{|\gamma|^2 t_2}.$$

Cas des raies inhomogènes. — Etudions la courbe d'absorption. Considérons un paquet de spins formant en lui-même une raie homogène et résonnant non pas au champ H_0 mais au champ $H_0 + h$ et soit $\varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h$ le pourcentage de ces spins. La courbe de résonance du paquet de spins est :

$$\chi'' H_1 = \frac{\chi_0 \omega_0 t_2 H_1}{1 + (|\gamma| H_1)^2 t_1 t_2 + t_2^2 (\Delta\omega - |\gamma| h)^2} \varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h,$$

en désignant par t_1 et t_2 les temps de relaxation correspondant à un paquet de spins. Le signal fourni par l'ensemble des spins est donné par :

IIB 2

$$\chi'' H_1 = \chi_0 \omega_0 t_2 H_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(|\gamma| h) d|\gamma| h}{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2 + t_2^2 (\Delta\omega - |\gamma| h)^2}.$$

Parmi les formes que peut prendre $\varphi(|\gamma| h)$ les deux les plus répandues sont :

— la forme gaussienne,
— la forme lorentzienne.

La *forme gaussienne* est représentée par la relation :

IIB 3 $$\varphi(|\gamma| h) = \frac{e^{-|\gamma|^2 h^2 / 2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}.$$

Lorsque σ est plus grand que $\frac{1}{t_2}$ on peut considérer $\varphi(|\gamma| h)$ comme constant dans un intervalle où la fonction :

$$\frac{1}{1 + (|\gamma| H_1)^2 t_1 t_2 + t_2^2 (\Delta\omega - |\gamma| h)^2}$$

varie beaucoup de telle sorte qu'on peut sortir la fonction $\varphi(|\gamma| h)$ du signe $\int$.

Dans ces conditions on obtient :

$$\chi'' H_1 = \chi_0 \omega_0 t_2 H_1 \varphi(|\gamma| h) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d|\gamma| h}{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2 + t_2^2 (\Delta\omega - |\gamma| h)^2}$$

Le calcul de l'intégrale ne présente pas de difficultés ; on trouve :

IIB 4 $$\chi'' H_1 = \chi_0 \omega_0 t_2 H_1 \varphi(|\gamma| h) \frac{\pi}{t_2} \frac{1}{\sqrt{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}}.$$

La hauteur au centre de la raie est égale à :

$$\chi'' H_1 = \frac{\chi_0 \omega_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{\pi H_1}{\sqrt{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}}.$$

La demi-largeur à mi-hauteur est déterminée par $\varphi(|\gamma| h)$ et vaut $\frac{1}{|\gamma| T_2} = 1{,}18\sigma$. Lorsque σ est du même ordre de grandeur que $1/t_2$, l'artifice utilisé plus haut ne se justifie plus et l'intégration est très difficile.

La *forme lorentzienne* est représentée par la formule :

IIB 5 $$\varphi(|\gamma| h) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (|\gamma| h)^2},$$

T_2 est le temps de relaxation correspondant à la largeur de la fonction de répartition. Calculons ce que devient le signal de résonance magnétique. On a :

$$\chi'' H_1 = \frac{\chi_0 \omega_0 H_1 t_2 T_2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + (|\gamma| H_1)^2 t_1 t_2 + (\Delta\omega - |\gamma| h)^2 t_2^2} \frac{d|\gamma| h}{1 + T^2 (|\gamma| h)^2}.$$

La grandeur physique la plus intéressante à mesurer est la hauteur au centre de la raie. Celle-ci est obtenue pour $\Delta\omega = 0$. On obtient alors :

IIB 6

$$y = \chi'' H_1 = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2 H_1}{\sqrt{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2 + \frac{T_2}{t_2}(1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2)}}.$$

On voit apparaître le rapport T_2/t_2 qui n'est pas autre chose que le rapport de la largeur du paquet de spins à la largeur totale de la raie, du moins si $T_2 \ll t_2$. Si le rapport T_2/t_2 est beaucoup plus petit que 1, on peut écrire :

IIB 7 $$\chi'' H_1 = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2 H_1}{\sqrt{1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2}}.$$

On remarquera que la formule trouvée pour la raie gaussienne est la même à un facteur constant près.

Nous admettrons que la relation IIB 6 est valable dans tous les cas de raies inhomogènes.

Détermination des constantes t_1, t_2, T_2.

T_2 est déterminé approximativement par la largeur à mi-hauteur de la raie obtenue pour une faible puissance. Voyons maintenant comment on peut utiliser la formule IIB 6 pour calculer t_1 et t_2.

Nous avons utilisé deux méthodes différentes, toutes deux consistent à former des rapports et à mesurer les pentes et les ordonnées à l'origine de courbes ou droites choisies de façon appropriée.

PREMIÈRE MÉTHODE. — L'intérêt de cette méthode est que la valeur trouvée pour le rapport T_2/t_2 ne dépend pas de la mesure du champ H_1 en valeur absolue.

Considérons la fonction $\left(\frac{H_1}{y}\right)^2$ de la variable H_1^2. En posant $\chi_0 \omega_0 T_2 = B$, sa valeur $\left(\frac{H_1}{y}\right)_0^2$ lorsque $H_1^2 = 0$ est égale à :

IIB 8 $$\left(\frac{H_1}{y}\right)_0^2 = \frac{1}{B^2}\left(1 + \frac{T_2}{t_2}\right)^2.$$

La pente de la courbe représentant $\left(\frac{H_1}{y}\right)^2 = f(H_1^2)$ s'écrit :

$$\frac{d\left(\frac{H_1}{y}\right)^2}{dH_1^2} = \frac{1}{B^2}\left[|\gamma|^2 t_1 t_2 + 2\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2 (1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2)|\gamma|^2 t_1 t_2 + 3\frac{T_2}{t_2}|\gamma|^2 t_1 t_2 (1 + |\gamma|^2 H_1^2 t_1 t_2)\right].$$

La valeur de cette pente, lorsque $H_1^2 = 0$ s'écrit :

IIB 9 $$\left[\frac{d\left(\frac{H_1}{y}\right)^2}{dH_1^2}\right]_0 = \frac{1}{B^2}\left(1 + 2\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2 + 3\left(\frac{T_2}{t_2}\right)\right)|\gamma|^2 t_1 t_2.$$

Autrement dit lorsque H_1 est faible la fonction $\left(\frac{H}{y}\right)^2$ est bien représentée par une droite.

Considérons la fonction $\frac{1}{yH_1}$ de la variable $1/H_1$. On a :

$$\frac{1}{yH_1} = \frac{1}{B}\left[\frac{T_2}{t_2}\left(\frac{1}{H_1^2} + |\gamma|^2 t_1 t_2\right) + \frac{1}{H_1}\sqrt{\frac{1}{H_1^2} + |\gamma|^2 t_1 t_2}\right].$$

La valeur de cette fonction lorsque $\frac{1}{H_1} = 0$ est égale à :

IIB 10 $$\left(\frac{1}{yH_1}\right)_0 = \frac{1}{B}|\gamma|^2 t_1 t_2 \frac{T_2}{t_2}.$$

Les relations IIB 8, IIB 9, IIB 10 permettent d'écrire :

IIB 11

$$\frac{\left[d\left(\frac{H_1}{y}\right)^2 \Big/ dH_1^2\right]_0}{\left(\frac{1}{yH_1}\right)_0 \sqrt{\left(\frac{H_1}{y}\right)_0^2}} = \frac{1 + 2\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2 + 3\left(\frac{T_2}{t_2}\right)}{\frac{T_2}{t_2}\left(1 + \frac{T_2}{t_2}\right)} = a.$$

Cette relation nous permet de déduire $\frac{T_2}{t_2}$ des courbes expérimentales et par suite, la valeur t_2 du temps de relaxation des paquets de spins. La valeur de $\frac{T_2}{t_2}$ trouvée de cette façon est indépendante de la mesure de H_1 en valeur absolue, puisque la dimension « H_1 » n'intervient pas dans la relation IIB 11.

Considérons maintenant le rapport :

IIB 12

$$\frac{\left[d\left(\frac{H_1}{y}\right)^2 \Big/ dH_1^2\right]_0}{\left(\frac{H_1}{y}\right)^2} = |\gamma|^2 t_1 t_2 \frac{1 + 2\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2 + 3\left(\frac{T_2}{t_2}\right)}{1 + \left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2} = |\gamma|^2 t_1 t_2 \times b$$

Or :

$$b = \frac{\left(1 + 2\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2 + 3\left(\frac{T_2}{t_2}\right)\right)}{\left(1 + \frac{T_2}{t_2}\right)^2}$$

est connu par la relation IIB 10.

L'utilisation de la relation IIB 12 permet de calculer $|\gamma|^2 t_1 t_2$, donc d'atteindre le temps de relaxation spin-réseau t_1 du paquet de spins.

DEUXIÈME MÉTHODE. — Elle est semblable à celle que Poindexter et Uebersfeld (28) ont utilisée pour l'étude des solutions d'asphaltène par double résonance. Cette méthode est basée sur le fait que la courbe représentant $\frac{1}{yH_1}$ en fonction de $\frac{1}{H_1}$ tend à devenir une droite lorsque $\frac{1}{H_1}$ tend vers 0, et que la courbe représentant yH_1 en fonction de H_1^2 est une droite passant par l'origine lorsque H_1 est faible.

Ecrivons la grandeur :

$$\frac{1}{yH_1} = \frac{1}{B}\frac{\sqrt{1+|\gamma|^2H_1^2t_1t_2}+\frac{T_2}{t_2}(1+|\gamma|^2H_1^2t_1t_2)}{H_1^2}$$

sous la forme :

IIB 13
$$\frac{1}{yH_1} = \frac{1}{U}\frac{(1+|\gamma|^2H_1^2t_1t_2)+(t_2/T_2)\sqrt{1+|\gamma|^2H_1^2t_1t_2}}{|\gamma|^2H_1^2t_1t_2}$$

en posant :

$$U = \frac{Bt_2}{|\gamma|^2t_1t_2T_2}.$$

Lorsque $1/H_1$ est petit, on peut écrire :

IIB 14
$$\frac{1}{yH_1} = \frac{1}{U}\left(1+\frac{t_2}{T_2}\frac{1}{|\gamma|\sqrt{t_1t_2}H_1}\right) = \frac{1}{U}\left(1+\sqrt{\frac{t_2}{t_1}}\frac{1}{|\gamma|T_2H_1}\right).$$

Cette équation est celle d'une droite.

Si nous représentons $\frac{1}{yH_1}$ en fonction de $\frac{1}{H_1}$, la pente de la courbe représentative lorsque $\frac{1}{H_1}$ est nul est égale à :

$$\left[\frac{d\left(\frac{1}{yH_1}\right)}{d\left(\frac{1}{H_1}\right)}\right]_0 = \frac{1}{U}\sqrt{\frac{t_2}{t_1}}\frac{1}{|\gamma|T_2}.$$

L'ordonnée à l'origine vaut :

$$\left(\frac{1}{yH_1}\right)_0 = \frac{1}{U}.$$

Formons le rapport :

$$c = \frac{\left[d\left(\frac{1}{yH_1}\right)\Big/d\left(\frac{1}{H_1}\right)\right]_0}{\left(\frac{1}{yH_1}\right)_0} = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}\frac{1}{|\gamma|T_2}.$$

$|\gamma|T_2$ étant connu à partir de la largeur de la raie, cette relation nous fournit la quantité :

$$\Lambda = \frac{t_1}{t_2} = \left(c|\gamma|T_2\right)^2.$$

Représentons maintenant yH_1 en fonction de H_1^2.

IIB 15
$$yH_1 = \frac{U(|\gamma|t_2)^2\Lambda H_1^2}{1+\Lambda H_1^2|\gamma|^2t_2^2+\frac{t_2}{T_2}\sqrt{1+|\gamma|^2H_1^2t_1t_2}}.$$

Lorsque H_1^2 est faible la courbe représentant yH_1 en fonction de H_1^2 est pratiquement une droite de pente :

IIB 16
$$\left[\frac{d(yH_1)}{dH_1^2}\right]_0 = \frac{U\Lambda(|\gamma|t_2)^2}{1+\frac{t_2}{T_2}}$$

et le produit :

$$\left[\frac{d(yH_1)}{dH_1^2}\right]_0 \times \left(\frac{1}{yH_1}\right)_0 = \frac{\Lambda(|\gamma|t_2)^2}{1+\frac{t_2}{T_2}}$$

conduit à t_2 ; on en déduit ensuite $t_1 = \Lambda t_2$.

b) Méthodes d'impulsion

Les méthodes d'impulsion sont utilisées couramment en résonance nucléaire. Parmi les plus connues mentionnons la méthode des échos de spins (Hahn (15)).

Une méthode d'impulsion différente de celle des échos de spins a été utilisée par Pastor et Hoskins (27) en résonance électronique pour mesurer à basse température les temps de relaxation dans les substances organiques carbonisées : une impulsion de puissance suffisante pour saturer la résonance est appliquée de telle sorte que χ'' soit nul à la fin de l'impulsion, le champ magnétique ayant la valeur correspondant à la résonance. Un klystron de faible puissance est utilisé pour observer χ'' qui croît avec la constante de temps t_1.

c) Passage adiabatique

Lorsqu'on traverse une raie de résonance en employant un champ H_1 intense satisfaisant aux conditions (valables pour une raie homogène) $\frac{dH}{dt} \ll |\gamma| H_1^2$, la direction de l'aimantation suit constamment celle du champ efficace. Partons d'une valeur du champ H supérieure à la valeur H_0 donnant la résonance et passons à une valeur située loin au-dessous. Au cours de ce passage, l'aimantation reste parallèle au champ efficace, elle est donc retournée.

Du théorème adiabatique résulte une méthode de mesure du temps de relaxation t_1 qui consiste à mesurer le rapport des signaux de sens opposés correspondant à deux passages consécutifs séparés par un temps t. On aura alors (1) :

$$\frac{M_z}{M_0} = 1 - 2e^{-t/t_1}.$$

Si on observe le régime permanent à l'aide d'un balayage symétrique de période 2τ, l'amplitude des signaux est donnée par :

$$M_1 = M_0\frac{(1-e^{-(\tau/t_1)})}{(1+e^{+(\tau/t_1)})}.$$

Dans le cas d'une dispersion des fréquences de Larmor (raies inhomogènes), on pourra encore retourner le moment magnétique de l'échantillon par un passage adiabatique, puisque la condition $\frac{dH}{dt} \ll |\gamma| H_1^2$ est indépendante de la largeur δ de la fonction de distribution. C'est ce qui explique pourquoi en résonance nucléaire on a pu observer des phénomènes de passage adiabatique sans que la condition $\sqrt{|\gamma| \frac{dH_0}{dt}} T_2^* > 1$ soit satisfaite (T_2^* étant déduit de la largeur de raie inhomogène).

d) Double résonance

C'est une méthode (10) (25) qui consiste à augmenter la polarisation d'un système de spins I en saturant les transitions liées à un deuxième système de spins S en interaction avec I. Ces phénomènes peuvent avoir lieu entre un système de spins électroniques S et un système de spins nucléaires I à condition qu'il y ait couplage entre les deux systèmes et que les spins I se relaxent par l'intermédiaire de S ; autrement dit, le temps de relaxation spin-réseau de I doit être plus long que celui de S.

Dans ces conditions, en saturant des transitions reliées au système S, la polarisation des spins I devient proportionnelle au moment magnétique de S et non plus au moment magnétique de I. Le coefficient d'amplification théorique est $\frac{\mu_s}{\mu_1}$. Cependant les effets obtenus sont différents suivant la nature de l'interaction (de contact, ou dipôle-dipôle). On utilise alors le système de spins nucléaires comme un thermomètre à température de spins pour mesurer Mz. A titre d'indication, disons que Motchane a calculé les coefficients d'amplification nucléaire dans le cas du double effet qui correspond à une interaction dipôle-dipôle statique.

Signalons enfin que Solomon (33) a récemment mis en œuvre une méthode d'étude des raies de résonance nucléaire par l'observation de la composante en phase de la dispersion à champ H_1 très intense ; cette méthode doit pouvoir être étendue à l'étude de la résonance électronique.

CHAPITRE III

Partie expérimentale

A. — INTRODUCTION

a) Notions sommaires sur les spectromètres conventionnels

Un spectromètre pour hyperfréquences comporte essentiellement un électro-aimant produisant un champ continu, et une cavité résonnante excitée par un klystron.

Le *champ continu* est produit par un électro-aimant. Le seul problème important est celui de l'homogénéité du champ expérimental mais les conditions d'homogénéité sont moins strictes en RPE qu'en RMN et la plupart des électro-aimants construits actuellement sont satisfaisants de ce point de vue.

C'est *dans la cavité* qu'on produit le champ magnétique hyperfréquence et dans laquelle est placé l'échantillon. Le rôle de la cavité est de concentrer le champ hyperfréquence sur l'échantillon.

Du point de vue hyperfréquence les propriétés de la cavité sont modifiées par l'introduction d'un échantillon. Le coefficient d'auto-induction L_0 du circuit auquel équivaut la cavité est modifié d'une quantité $\Delta L = 4\pi L_0 k' \chi' = L_0 k \chi'$. $k' = \frac{k}{4\pi}$ est le coefficient de remplissage. La surtension de la cavité est également modifiée de telle sorte que :

$$\Delta \frac{1}{Q} = \frac{\Delta R}{L_0 \omega} = k\chi''.$$

La cavité est couplée à une extrémité d'une ligne d'impédance Z_0 dont l'autre extrémité est excitée par un klystron. Les variations ΔL_0 et $\Delta \frac{1}{Q}$ se traduisent par une variation du coefficient de réflexion de la cavité, variation que l'on pourra détecter en prélevant la plus grande partie possible de la puissance hyperfréquence et en l'amenant sur un détecteur, bolomètre ou cristal. Le coefficient de réflexion sur la ligne (35) est égal à :

$$\Gamma = \frac{Z - n^2 Z_0}{Z + n^2 Z_0},$$

où n est le rapport de transformation du trou de couplage. On a $Z = R(1 + 2iQy) + i\omega_0 k L_0 \chi$. En posant $\alpha = \frac{n^2 Z_0}{R}$, $y = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$ où $\frac{\omega_0}{2\pi}$ est la fréquence de réso-

nance de la cavité et $\frac{\omega}{2\pi}$ la fréquence du klystron, on peut écrire :

$$\Gamma = \frac{1 - \alpha + 2iQ_0y + iQ_0k\chi}{1 + \alpha + 2iQ_0y + iQ_0k\chi}.$$

En supposant $Q_0\chi \ll 1$, Uebersfeld (35) écrit cette relation :

$$\Gamma = \frac{1 - \alpha + 2iQ_0y}{1 + \alpha + 2iQ_0y} + \frac{2i\alpha Q_0k}{(1 + \alpha - 2iQ_0y)^2}\chi$$

ou encore :

$$\Gamma = \Gamma y + \eta\chi.$$

La résonance magnétique se traduit par l'apparition d'un coefficient de réflexion supplémentaire $\eta\chi$. L'onde réfléchie a une amplitude $\sqrt{P}\eta\chi$, en appelant P la puissance incidente. Examinons maintenant le comportement du cristal.

Lorsqu'on utilise le cristal dans la partie linéaire de sa caractéristique, en supposant la cavité et le klystron à la même fréquence on a :

$$\Gamma = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} + \frac{2i\alpha Q_0k}{(1 + \alpha)^2}(\chi' - i\chi'')$$

ce qu'on écrit :

$$\Gamma = \left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right) + \frac{2\alpha Q_0k\chi''}{(1 + \alpha)^2} + \frac{2i\alpha Q_0k\chi'}{(1 + \alpha)^2}.$$

On voit que le terme contenant χ'' est en phase avec l'onde réfléchie vers le cristal alors que le terme contenant χ' est en quadrature. Notons de plus que dès que la cavité est désadaptée, les termes en χ' et χ'' sont petits devant $\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$.

Si le klystron est accordé à la résonance de la cavité on observera χ''. De plus le signal fourni est proportionnel à χ''.

Le fait de ne pas adapter complètement la cavité a l'avantage de rendre le spectromètre pratiquement linéaire en χ'' pour différentes substances. Supposons par exemple $\alpha = 0{,}8$ et $\alpha = 0{,}9$. Le terme $\frac{1}{1 + \alpha}\alpha$ varie de 2 à 1, mais comme on est dans la partie linéaire de la caractéristique du cristal $\frac{2\alpha Qk\chi''}{(1 + \alpha)^2}$ ne variera pas de plus de 10 p. 100.

Pour observer χ' on désaccorde le klystron, le fonctionnement est analogue à celui qui est décrit par J. Uebersfeld (35). Nous n'approfondissons pas ce point.

Observation du signal. — Pour observer les signaux χ'' et χ' on peut se placer dans les conditions hyperfréquence citées plus haut, faire varier lentement le champ magnétique, noter le courant correspondant à chaque valeur du champ magnétique et tracer l'une ou l'autre courbe point par point. Mais cette méthode est peu commode et on préfère, soit tracer les courbes automatiquement à l'oscillographe (35), soit les enregistrer (32).

Mesure d'un nombre de centres paramagnétiques à l'aide d'un spectromètre. — La mesure d'un nombre inconnu N de centres dont la raie de résonance (absorption) a une largeur de raie à mi-hauteur ΔH se fait par comparaison avec un nombre connu N_1 de centres ayant une largeur de raie $(\Delta H)_1$ et dont la raie est en général lorentzienne.

Dans le cas d'un spectromètre en présentation oscillographique, le nombre de centres paramagnétiques est proportionnel à l'aire comprise sous la courbe.

Cas d'un spectromètre avec enregistreur ou du spectromètre à modulation haute fréquence (utilisé plus loin). — Dans ces deux cas, la courbe que l'on obtient est non pas la raie de résonance, mais sa dérivée. De plus un nouveau facteur intervient : la largeur du champ de balayage servant à l'enregistrement.

Pour une raie de Lorentz, la dérivée par rapport à la fréquence de Larmor est :

$$\frac{d\chi''}{d\Delta\omega} = -\frac{2\chi_0\omega_0t_2^3}{(1 + t_2^2\Delta\omega^2)^2}\Delta\omega.$$

La grandeur la plus facilement mesurable est l'amplitude maximum $2a$ de la courbe enregistrée ou vue sur l'écran de l'oscillographe.

Les extrema se produisent si $\Delta\omega = \frac{\pm 1}{\sqrt{3}t_2}$ et valent $\pm\frac{3\sqrt{3}}{8}\chi_0\omega_0t_2^2 = a$. Le nombre de centres et χ_0 sont proportionnels à : $\chi_0 = \frac{8}{3\sqrt{3}}\frac{a}{\omega_0t_2^2}$. Le nombre de centres est donc proportionnel à l'amplitude du signal et à $\frac{1}{t_2^2}$ c'est-à-dire au carré de la largeur de raie :

$$N = K''a\Delta H^2.$$

Pour deux substances différentes on écrira :

$$N_2 = N_1\frac{a_2(\Delta H)_2^2}{a_1(\Delta H)_1^2}.$$

De plus l'amplitude du signal enregistré est proportionnelle à l'amplitude crête à crête 2A du champ de balayage. Si les amplitudes a sont obtenues avec des balayages d'amplitudes différentes A_1 et A_2, on en tiendra compte en écrivant :

$$N_2 = N_1\frac{a_2(\Delta H)_2^2A_1}{a_1(\Delta H)_1^2A_2}.$$

Sensibilité d'un spectromètre. — La sensibilité d'un spectromètre est le nombre minimum de centres que ce spectromètre permette d'observer. On détermine cette sensibilité en observant le signal fourni par un nombre connu de centres et en mesurant le rapport signal sur bruit.

Le phénomène physique qui limite la sensibilité d'un spectromètre est le bruit propre du cristal de détection.

Le *bruit de fond d'un cristal* est formé de plusieurs composantes (14), mais dans l'ensemble on pourra considérer que la puissance de bruit des cristaux détecteurs est inversement proportionnelle à la fréquence du courant qui les traverse. Le principe du spectromètre de haute sensibilité que nous avons réalisé découle de ce fait.

b) Principe de fonctionnement du spectromètre à modulation HF

En modulant le signal de résonance magnétique en haute fréquence, on peut s'attendre à réduire considérablement le bruit du cristal, par rapport à ce qu'il est en basse fréquence, ceci sans avoir à réduire la bande passante du spectromètre. On peut donc obtenir un gain en sensibilité du spectromètre, aussi bien en conservant la présentation oscillographique des spectres qu'en les enregistrant. Les champs de balayage haute fréquence qu'il faut produire pour moduler des signaux doivent être de l'ordre des largeurs de raie des signaux à étudier, soit 10 à 20 gauss au maximum.

Notons en passant que si on arrive à produire des champs supérieurs à la largeur de raie d'un signal, on peut espérer observer des effets de passage rapide et mesurer directement des temps de relaxation de l'ordre de la micro-seconde ou inférieurs. C'est l'expérience que nous décrivons plus loin dans cette thèse.

Nous allons maintenant décrire le spectromètre à modulation HF que nous avons réalisé. Nous donnerons quelques exemples d'expériences qui ont été rendues possibles grâce à la sensibilité atteinte.

Nous étudierons ensuite les expériences de passage rapide, de double modulation et de saturation.

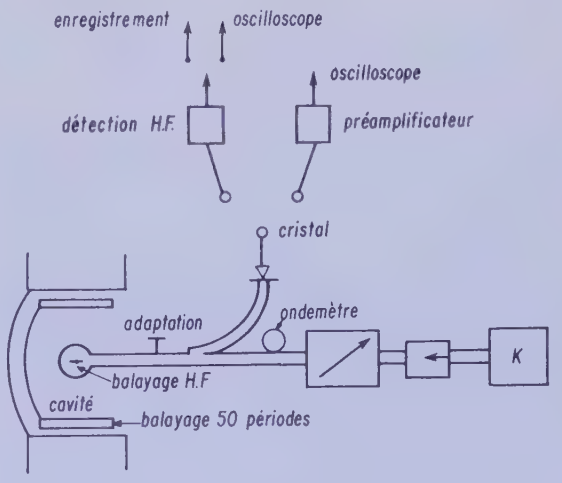

FIG. 17. — *Schéma du spectromètre.*

B. DESCRIPTION DU SPECTROMÈTRE A MODULATION HAUTE FRÉQUENCE

a) Production du champ magnétique continu

Nous avons utilisé un électro-aimant Varian et son alimentation. L'entrefer est de 6 cm environ. Le courant parcourant les bobines et par suite le champ produit sont stabilisés à 10^{-5}. Au champ constant produit par l'électro-aimant on peut superposer un champ alternatif de fréquence 50 Hz. Ce champ est produit par 2 bobines en position de Helmholtz. Un soin particulier a été apporté à la construction de ces bobines. Les spires ont été bobinées sur une carcasse en aluminium fendue pour éviter les courants de Foucault, enrobées de vernis et solidement fixées pour empêcher les vibrations mécaniques.

L'amplitude du champ produit a été mesurée par les méthodes habituelles.

b) Partie hyperfréquence

1) La source des oscillations UHF est un **klystron.** — *a)* Pour les mesures à faible puissance (haute sensibilité, passage presque soudain, double modulation), nous avons utilisé un klystron 2 K 25. C'est un klystron donnant une faible puissance (de l'ordre de 30 mW). L'alimentation de ce klystron est classique (24). Nous avons asservi la fréquence du klystron à celle de la cavité à l'aide d'un stabilisateur automatique (22).

b) Pour les mesures de saturation et les études de dispersion nous avons utilisé un klystron V 63 à 2 cavités. Ce klystron ne comporte pas de réflecteur. Il est alimenté en 6,3 V par une batterie et en haute tension (1 180 V) par une alimentation régulée. La puissance délivrée par ce klystron est de l'ordre de 4 W.

Il atteint très rapidement sa température d'équilibre et sa fréquence de fonctionnement (9 275 MHz). Nous n'avons pas eu besoin de stabiliser sa fréquence, car il ne présente pas de dérive.

2) **Cavité.** — Nous avons utilisé une cavité cylindrique TE 011 fonctionnant à 9 000 MHz ; le champ magnétique UHF est important au voisinage de l'axe de la cavité tandis que le champ électrique y est nul. C'est sur l'axe de la cavité que l'on place l'échantillon. Pour mesurer le champ UHF dans la cavité, nous avons utilisé la technique décrite par Mme Jacubowiez dans sa thèse (21), méthode qui consiste à mesurer la puissance hyperfréquence, le couplage et la surtension de la cavité.

3) **Dispositifs d'observation.** — Le spectromètre est équipé pour deux modes d'observation.

1° Observation oscillographique normale : le champ est balayé 50 fois par seconde ; le balayage est grand par rapport à la largeur de raie.

2° Observation des signaux en modulation HF : un balayage HF étroit par rapport à la largeur de la raie à étudier est utilisé pour moduler le signal de résonance. Le dispositif de modulation ainsi que les différents dispositifs permettant l'observation des signaux ainsi modulés font l'objet de la suite de ce chapitre.

c) Production du champ de modulation HF

1) **Bobine de balayage.** — Les champs magnétiques variables utilisés couramment dans les spectromètres sont en général des champs dont la fréquence varie de quelques dizaines à quelques centaines de cycles. On monte rarement à des fréquences supérieures. De ce fait, on n'est pas gêné par la présence de la masse de la cavité. Mais il est impossible de produire des champs de balayage haute fréquence avec des bobines extérieures à la cavité, par suite des courants de Foucault induits dans la masse de la cavité et de l'effet de peau. Nous avons donc placé la bobine produisant le champ magnétique haute fréquence à l'intérieur même de la cavité. Pour conserver à la cavité un coefficient de surtension convenable, il est commode d'utiliser une bobine rectangulaire permettant de respecter les conditions d'orthogonalité des conducteurs et du champ électrique hyperfréquence (10). Cette bobine a une longueur égale à la hauteur de la cavité et les grands côtés de la bobine sont rendus soigneusement parallèles à l'axe de la cavité. Les petits côtés sont parallèles aux fonds de la cavité et le plus près possible de ceux-ci pour que les angles de la bobine soient dans des régions de champ électrique faible. On obtient des résultats encore meilleurs en évidant en leur centre les fonds de la cavité et en donnant aux grands côtés une longueur légèrement supérieure à la hauteur de la cavité. Par ailleurs, on peut séparer en deux couches les brins constituant le petit côté supérieur de la bobine de façon à ménager un espace pour introduire les échantillons à l'intérieur de la cavité.

2) **Caractéristiques des bobines de modulation.** — A la suite de nombreux essais, nous avons construit trois bobines. Les caractéristiques de la première sont les suivantes :

— 30 spires de fil émaillé de 10/100 mm,
— longueur d'une spire : 50 mm,
— largeur d'une spire : 10 mm,
— épaisseur totale de la bobine : 1 mm.

La bobine présente une résonance avec sa capacité répartie aux environs de 6 mégacycles, fréquence à laquelle l'impédance vaut 17 000 Ω. On voit qu'on pourra utiliser facilement une telle bobine jusqu'à des fréquences supérieures au mégacycle.

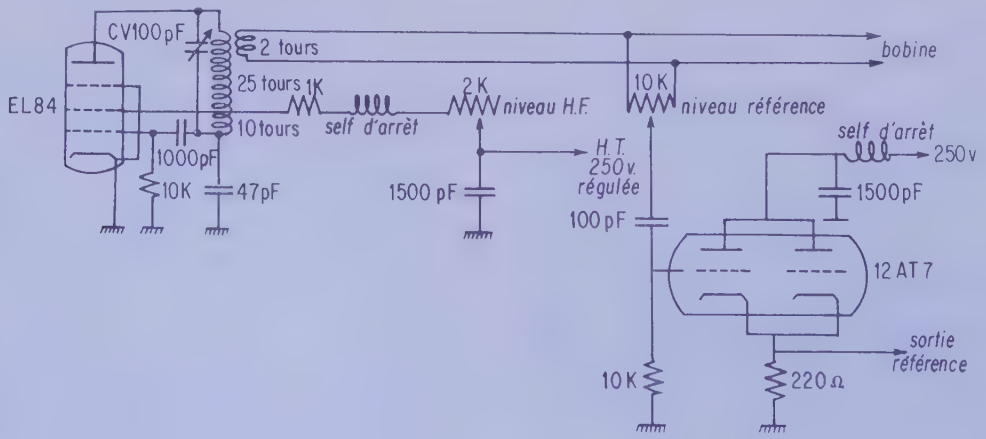

FIG. 18. — *Générateur HF.*

Une deuxième bobine comporte 13 tours de fils. Elle permet de moduler à des fréquences plus élevées (de 1,2 à 4 MHz). Une troisième bobine comporte 5 tours de fils et fonctionne entre 8 et 15 MHz.

3) **Alimentation des bobines.** — Les bobines 1 et 2 sont alimentées par un générateur commercial pour haute fréquence par l'intermédiaire d'un amplificateur de puissance conventionnel.

Dans ces conditions la bobine 1 permet d'obtenir un champ de 20 gauss crête à crête à 1 MHz, la bobine 2, 5 gauss à 4 MHz.

La bobine 3 est alimentée par un générateur à forte puissance que nous avons construit et qui comporte une pentode EL 84 (fig. 18).

On obtient ainsi un champ de modulation de 0,2 gauss crête à crête à 14 MHz.

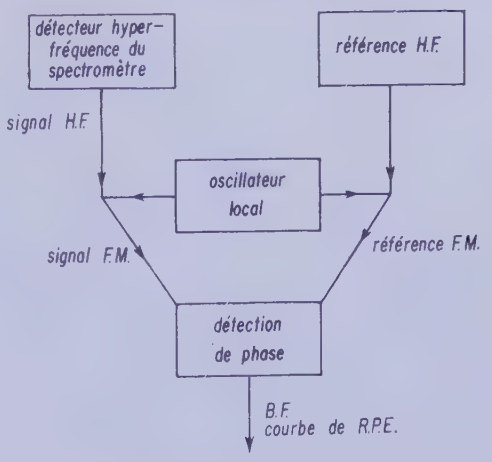

FIG. 19. — *Principe du système d'observation.*

d) Utilisation du spectromètre de haute sensibilité

Pour observer un signal de résonance, on réalise un double balayage en appliquant en même temps que le champ de balayage haute fréquence d'amplitude totale inférieure à la largeur de raie, un champ de balayage lent ou basse fréquence, d'amplitude supérieure à la largeur de raie. Cette double modulation a pour effet de tracer automatiquement sur l'enregistreur ou sur l'écran de l'oscillographe la dérivée de la courbe de résonance si la détection conserve la phase.

Nous avons fait des expériences en modulant le signal à 100 kHz. Les résultats ont été encourageants puisque la sensibilité du spectromètre a été multipliée par 5 et sa microphonie considérablement réduite (34). Pour étudier l'évolution du rapport signal/bruit en fonction de la fréquence de modulation, et les effets de la modulation rapide sur la forme des raies de résonance, nous avons construit un dispositif d'observation permettant d'étudier des signaux modulés à des fréquences variables comprises entre 0,1 MHz et 14 MHz.

Observation des signaux modulés en HF. — PRINCIPE. — Comme il est mal commode de construire des amplificateurs accordables dans une aussi large bande de fréquence, nous avons construit un récepteur superhétérodyne. Le principe en est le suivant (fig. 19).

Le cristal détecte un signal de résonance magnétique de haute fréquence f. Le mélange de ce signal avec la tension fournie par un oscillateur local dont la fréquence est $f + \mathrm{FM}$ donne un signal de moyenne fréquence FM qu'on amplifie alors dans un étage accordé une fois pour toutes à la fréquence FM. Nous avons choisi $\mathrm{FM} = 455$ kHz. C'est la moyenne fréquence utilisée dans la technique radio, ce qui nous a permis de trouver facilement le matériel nécessaire. Le signal de moyenne fréquence est ensuite détecté en amplitude. La forme du signal détecté en amplitude est la dérivée de la courbe d'absorption, dérivée dont la moitié a subi une symétrie par rapport à l'axe des abscisses.

Si l'on veut observer le signal en détection de phase, il faut comparer le signal moyenne fréquence FM à une référence ayant la même fréquence FM. Pour obtenir cette référence à la fréquence FM, on mélange une partie de la tension de balayage haute fréquence qui est la référence véritable à l'oscillateur local. Après quoi on compare le signal moyenne fréquence à la référence moyenne fréquence dans un détecteur de phase fonctionnant à la fréquence FM quelle que soit la fréquence du balayage haute fréquence. La détection de phase ainsi réalisée est rendue possible par le fait qu'on a opéré deux transferts de fréquence à l'aide du même oscillateur local, qui s'élimine dans la détection de phase. L'intérêt de tels transferts de fréquence est qu'un seul détecteur de phase suffit pour observer des signaux modulés à des fréquences différentes.

Réalisation du système d'observation à fréquence variable. — Les schémas du récepteur et du détecteur de phase sont donnés ci-contre (fig. 20, 21).

a) **Récepteur hétérodyne** (fig. 20). — Le signal fourni par le cristal est envoyé dans un préamplificateur par l'intermédiaire d'un transformateur d'adaptation. L'étage de préamplification est constitué par une lampe EF 80. Le signal préamplifié est mélangé à l'oscillateur local dans une lampe ECH 81 (qui fournit aussi l'oscillateur local) ; cet étage réalise le changement de fréquence et fournit à sa sortie la moyenne fréquence FM. La moyenne fréquence obtenue est amplifiée dans une lampe EF 85 constituant un étage accordé. Un tel dispositif permet d'obtenir un signal FM de l'ordre de *1 V pour 0,5 μV* à l'entrée. Nous avons placé sur un

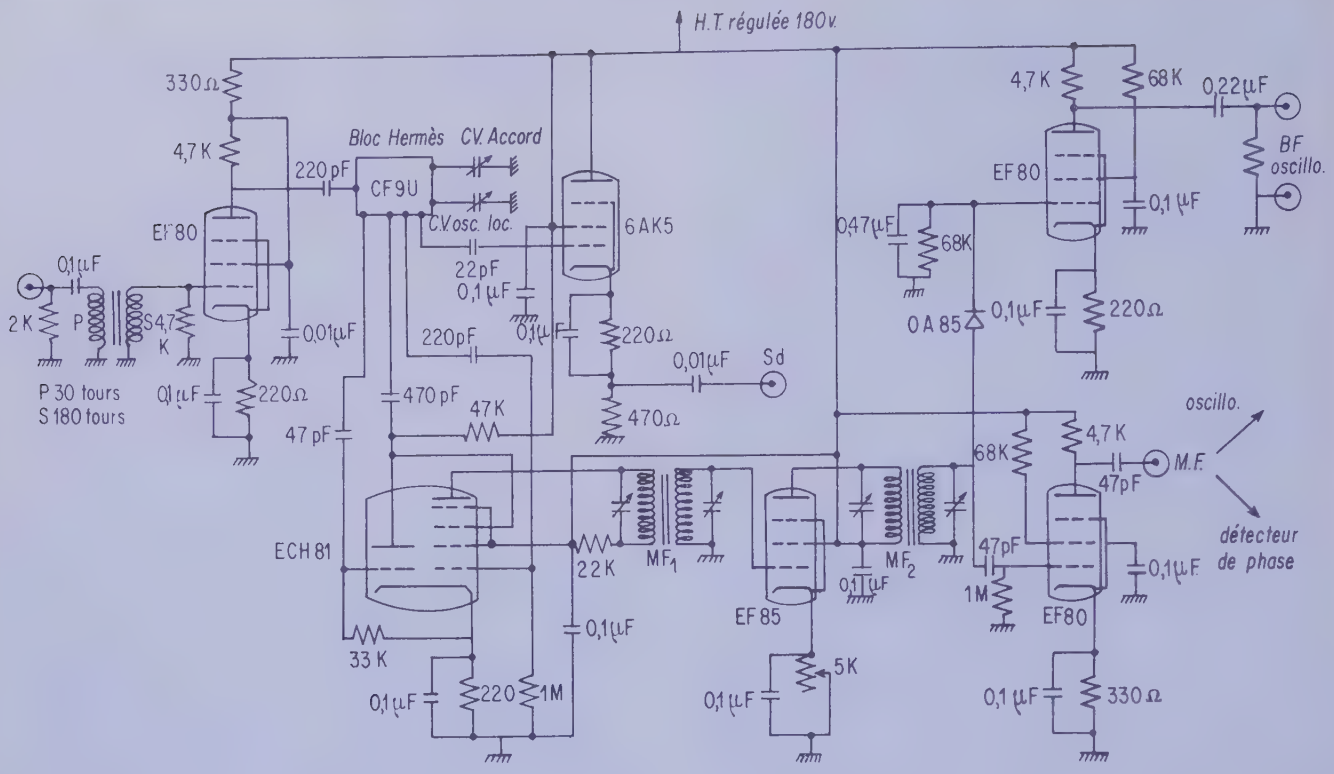

FIG. 20. — *Récepteur hétérodyne.*

châssis séparé, pour éviter les risques d'accrochage, un amplificateur supplémentaire à 2 lampes de gain réglable, et accordé sur la moyenne fréquence. Cet amplificateur supplémentaire est utilisé lorsqu'on demande au spectromètre toute sa sensibilité. La moyenne fréquence est ensuite :

1° soit détectée en amplitude par une diode OA 85. La basse fréquence ainsi obtenue est amplifiée dans un dernier étage en vue de l'observation oscillographique. Comme la tension de sortie est prise sur la plaque de la lampe EF 80 par une capacité, on ne peut utiliser ce dispositif que pour observer des signaux avec un balayage large à 50 Hz ;

2° soit amplifiée dans une lampe EF 80 en vue de son utilisation dans le détecteur de phase.

b) **Détecteur du phase** (fig. 21). — La tension de l'oscillateur local est envoyée sur un étage cathodyne placé dans le même châssis que le récepteur, ceci pour éviter un affaiblissement de la tension de l'oscillateur local dans les câbles de connexion. Cette tension fournie par l'oscillateur local est mélangée à une partie de la tension de balayage haute fréquence prise à même le générateur. Cette opération s'effectue dans une lampe ECH 81 montée en mélangeuse. La moyenne fréquence obtenue qui servira de référence est envoyée dans un déphaseur à lampe, ceci pour pouvoir lui donner la phase convenable. La tension obtenue est ensuite amplifiée dans une deuxième 6AK 5.

Comme détecteur de phase proprement dit, nous avons utilisé un montage à deux cristaux. Une lampe 6AK 5 joue le rôle d'un transformateur équilibré donnant deux tensions symétriques. La tension de référence est de l'ordre de 8 V crête à crête. Le signal est appliqué entre les deux cristaux. Un potentiomètre permet d'équilibrer le détecteur de phase et d'amener à zéro la tension de sortie continue en l'absence de signal de résonance.

La basse fréquence obtenue à la sortie du détecteur de phase est appliquée :

a) soit aux plaques de déflexion verticale d'un oscillographe par l'intermédiaire d'un filtre de bande passante 0-8 000 cycles et destiné à éliminer une grande partie du bruit résiduel, tandis qu'on applique aux plaques de déflexion horizontale une tension proportionnelle au champ de balayage à 50 périodes qu'on superpose au champ de balayage haute fréquence ;

b) soit à un enregistreur par l'intermédiaire de constantes de temps valant une seconde ou 1/10 de seconde ou 4/100 de seconde. Dans ce cas on coupe le balayage large à 50 périodes et on le remplace par un balayage lent traversant la raie en des temps variant

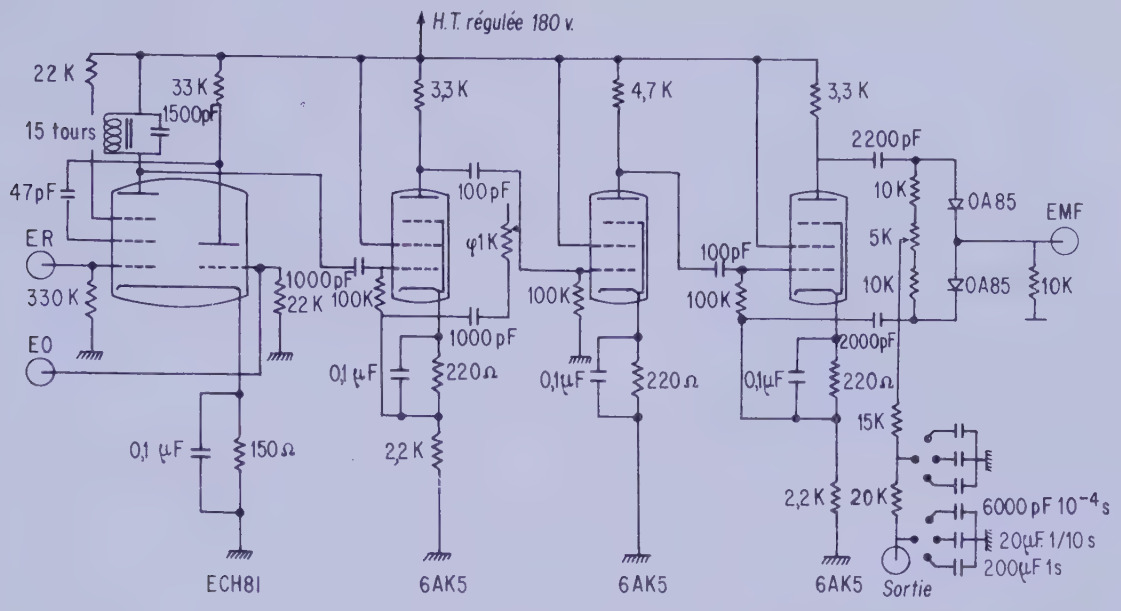

FIG. 21. — *Détecteur de phase.*

de 20 secondes à 3 minutes. L'ensemble de l'appareillage est susceptible de fonctionner avec des fréquences de modulation haute fréquence comprises entre 0,16 et 0,35 MHz, 0,55 et 1,15 MHz, 6 et 16 MHz. Les performances que nous allons décrire maintenant s'appliquent aux gammes de fréquence de modulation 0,16-0,35 MHz et 0,55-1,15 MHz.

Sensibilité obtenue à l'aide du spectromètre à modulation HF variable. — 1° **Observation du signal à la sortie du récepteur en détection simple avec un balayage large à 50 Hz et un balayage haute fréquence étroit.** L'amélioration obtenue pour le rapport signal/bruit est de l'ordre de 20 à 1 MHz, par rapport à l'observation oscillographique normale. Le pouvoir séparateur se trouve grandement amélioré.

2° **Observation du signal en présentation oscillographique à la sortie du détecteur de phase avec un balayage large à 50 Hz.** — L'amélioration du rapport signal/bruit est de l'ordre de 25 à 30. Elle est supérieure à celle obtenue avec le seul récepteur hétérodyne. En effet, la détection synchrone enlève une partie du bruit. La sensibilité du spectromètre passe de 10^{15} ΔH à 5.10^{13} ΔH centres.

Le pouvoir séparateur est très bon. La figure 23 montre le signal donné par 100 mm³ de DPPH en solution benzénique. A titre de comparaison, la figure 22 montre le signal obtenu à l'aide du même échantillon en observation oscillographique normale.

Dans les deux cas (avec ou sans détection de phase), la sensibilité du spectromètre est limitée par le bruit

FIG. 22. *Signal donné par 100 mm³ de DPPH en solution benzénique 10^{-3} M en observation oscillographique normale.*

du cristal, qui représente environ les 2/3 du bruit de fond du spectromètre. Le reste est dû au système de détection.

L'amélioration obtenue dans la sensibilité du spectromètre correspond à ce qu'on pouvait espérer. On peut s'en rendre compte par le raisonnement suivant : supposons que la puissance de bruit soit proportionnelle à la largeur de bande utilisée et inversement proportionnelle à la fréquence de balayage. Le préamplifica-

FIG. 23. — *Le même signal en modulation à 1 MHz.*

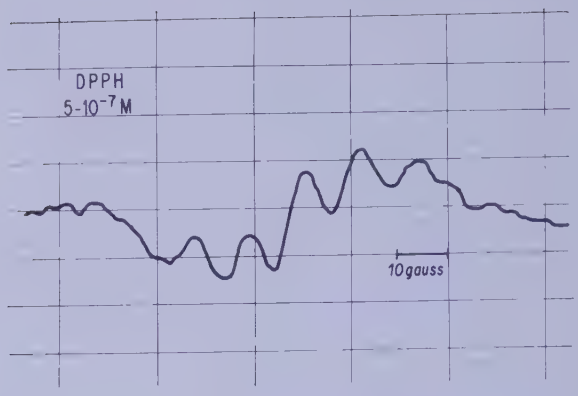

FIG. 24. — *Signal donné par 800 mm³ de DPPH en solution benzénique 5.10⁻⁷ M (modulation à 0,9 MHz).*

teur utilisé pour l'observation normale a une bande passante de 3 kHz, le balayage a lieu à une fréquence de 50 Hz. La puissance de bruit est proportionnelle à $P_1 = \frac{3.10^3}{50} = 60$. Le récepteur superhétérodyne a une largeur de bande de 15 kHz environ. Pour une modulation à 1 MHz, la puissance de bruit est proportionnelle à $P_2 = \frac{15.10^3}{10^6} = 15.10^{-3}$ ce qui donne pour le rapport des amplitudes de bruit :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\sqrt{P_1}}{\sqrt{P_2}} = 60.$$

L'amélioration d'un facteur 30 à 1 MHz est donc assez proche de ce qu'on pouvait espérer. La différence peut être attribuée au bruit propre du système de détection.

3° **Enregistrement des signaux fournis par le détecteur de phase.** — Le détecteur de phase permet d'enregistrer les tensions qu'il fournit. On remplace alors le balayage à 50 Hz par un balayage lent traversant la raie en des temps variant de 20 secondes à 3 minutes. On peut alors utiliser une constante de temps beaucoup plus importante et de ce fait, le bruit est très réduit. Pour évaluer la sensibilité du spectromètre, nous avons mesuré le rapport signal/bruit pour une quantité connue de centres paramagnétiques. Une des substances qui permettent d'opérer avec assez de précision est le diphénylpicryl hydrazyl qui renferme 6×10^{23} centres par mole de substance.

Pour obtenir un petit nombre de centres, nous avons opéré par dilution dans le benzène. Nous pouvons alors déterminer la sensibilité à partir d'un enregistrement obtenu à l'aide de DPPH en solution benzénique.

Nous avons observé la structure fine du DPPH dilué en solution benzénique sur 800 mm³ à la concentration de 5.10^{-7} M (fig. 24). Le balayage de fréquence 0,9 MHz a une amplitude de 3 gauss, la constante de temps du détecteur est 1 seconde. Le signal enregistré se compose de 6 pics d'amplitude à peu près égale. Le plus grand de ces 6 pics a une hauteur correspondant à 28 mV.

Pour rapporter la sensibilité du spectromètre à une raie unique, il faut savoir quel signal donnerait la même quantité de DPPH à l'état solide. Comme nous le verrons plus loin, au-delà d'une dilution M/1 000, la structure fine du DPPH ne varie plus avec la concentration. Nous avons donc pris une solution plus concentrée que 5.10^{-7} M, par exemple 10^{-4} M de façon à avoir un nombre raisonnable de centres dans un petit volume (100 mm³). En comparant les hauteurs maximales des signaux fournis par 100 mm³ de DPPH en solution benzénique avant et après évaporation, nous trouvons 1/8. Le résultat peut s'appliquer aussi à une solution 10^{-6} M ou 10^{-7} M.

Le bruit est de 3 ou 4 mV ce qui donne un rapport signal/bruit de 85 pour une raie unique.

800 mm³ de DPPH 5.10^{-7} M renferment :

$$6.10^{23} \times 800.10^{-6} \times 5.10^{-7} = 24.10^{13} \text{ centres.}$$

On voit que la sensibilité est de l'ordre de $2{,}8.10^{12}$ centres de DPPH.

La largeur de la raie du DPPH obtenu par évaporation étant 4 gauss, la sensibilité du spectromètre est de l'ordre de $0{,}6.10^{12} \frac{(\Delta H)^2}{2A}$. Pratiquement, comme on utilise une largeur de balayage 2A du même ordre de grandeur que la largeur de raie ΔH, la sensibilité est $6.10^{11}\ \Delta H$ centres.

Comparaison avec la sensibilité théorique maximum. — La susceptibilité molaire statique d'un corps paramagnétique est $1{,}3.10^{-3}$ erg/gauss². 6.10^{11} centre

correspond à une susceptibilité $\chi_0 = 1{,}3 \cdot 10^{-15}$ erg/gauss².

Par ailleurs la sensibilité théorique optimum d'un spectromètre à résonance magnétique est (26) :

$$\chi''_{min} = \frac{4}{kQ_0}\sqrt{\frac{KT^*\Delta\nu}{P_0}}$$

avec :

$$T^* = \frac{BT}{f}.$$

K est la constante de Boltzman : $K \simeq 1{,}4 \cdot 10^{-16}$.

T est la température à laquelle fonctionne le spectromètre $T \simeq 300^0$ K.

$Q_0 = 6\,000$.

$\Delta\nu = 1$ (la constante de temps vaut 1 seconde).

P_0 est la puissance hyperfréquence utilisée (ici 10 mW).

$k = 1{,}4$ pour une cavité cylindrique TE 011 (35).

B est une constante égale à $2 \cdot 10^7$ c/s pour les cristaux que nous avons utilisés (36).

f est la fréquence de modulation $f = 10^6$ Hz.

Dans ces conditions $\chi''_{min} = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$ ce qui correspond pour une raie de 1 gauss de large à :

$$\chi_0 = 0{,}50 \cdot 10^{-15} \text{ erg/gauss}^2.$$

On voit que la sensibilité du spectromètre ($\chi_0 = 1{,}3 \cdot 10^{-15}$) est très voisine de la sensibilité théorique.

Microphonie du système. — Signalons un autre avantage apporté par la modulation haute fréquence : la microphonie du spectromètre a pratiquement disparu. Cette microphonie est due en grande partie aux vibrations mécaniques dues aux 50 Hz du secteur. Le fait que des vibrations mécaniques soient impossibles aux fréquences de modulation que nous utilisons explique la disparition de cette microphonie.

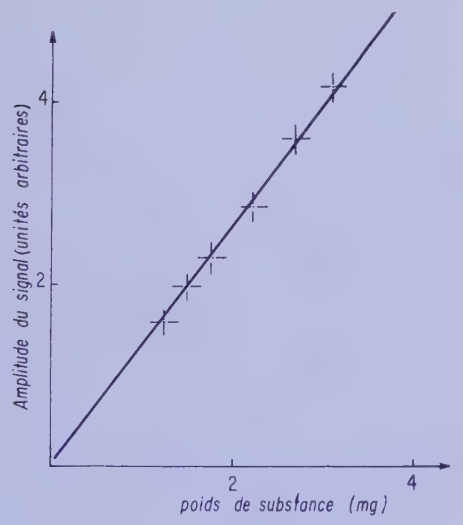

FIG. 25. — *Amplitude du signal de résonance donné par différents poids d'un charbon recuit à 1 800°.*

Linéarité du spectromètre. — Nous avons mesuré les signaux obtenus tant à l'oscillographe que sur l'enregistreur pour des poids croissants de substance. Le graphique (fig. 25), obtenu avec des échantillons d'un charbon recuit à 1 800°, montre que le spectromètre donne des signaux linéaires en fonction du poids d'une substance donnée.

e) Résonance électronique de quelques substances

Nous allons maintenant décrire quelques expériences destinées à montrer la sensibilité du spectromètre.

1) **Étude de la résonance électronique du diphényl picryl hydrazyl (DPPH).** — La poudre de DPPH est paramagnétique. Si on dissout le DPPH dans le benzène, la raie obtenue commence par s'élargir avec la dilution par atténuation de l'effet d'échange, puis le spectre se résout en cinq composantes d'intensité relative 1, 2, 3, 2, 1 (19). Cette structure a été mise en évidence pour la première fois sur une solution 0,002 M dans le benzène, l'écartement des pics était 10 gauss. Les auteurs ont interprété cette structure comme provenant d'un couplage égal de l'électron non apparié avec les deux atomes d'azote de l'hydrazyle.

Mlle Berthet a étudié l'effet de la dilution sur l'écartement des pics (4).

Entre les concentrations $\frac{M}{1\,000}$ et $\frac{M}{400}$ elle n'observe aucun changement dans l'écartement des pics qui est de 11,2 gauss. Nous avons utilisé notre spectromètre pour étudier ce qui se passe lorsqu'on augmente la dilution. A titre d'exemple, la figure 26 reproduit le signal donné par 100 mm³ de solution benzénique

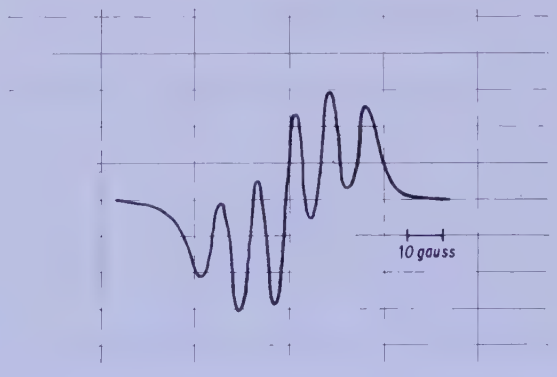

FIG. 26. — *Signal donné par 100 mm³ de DPPH en solution benzénique 10^{-3} M.*

M/1 000 (l'amplitude du balayage est $2A = 1/4$ gauss). Nous avons mesuré l'écartement des pics à partir d'enregistrements. Nous avons supposé que les cinq pics étaient identiques. Dans ces conditions, la distance séparant A et B, B et C peut être considérée comme l'écart entre deux points identiques de ces pics (fig. 27). Dans le cas présent, ce sont les

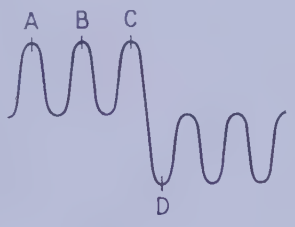

FIG. 27.

points de pente maximum. Nous trouvons qu'entre les concentrations 10^{-3} M et 5.10^{-7} M l'écart des pics ne varie pas avec la concentration et vaut 10,5 gauss. De plus, l'intensité des signaux diminue linéairement avec la concentration. Ceci prouve qu'au-delà de 10^{-3} M, la dilution n'agit plus sur les interactions entre les spins électroniques et les noyaux.

De plus, la différence d'abscisse entre C et D peut être considérée comme la distance des points de pente maximum de la raie centrale. En la supposant lorentzienne, nous trouvons que sa largeur est de 6 gauss.

2) **Résonance magnétique des graphites.** — Nous avons observé la résonance magnétique d'une série de graphites naturels broyés pendant des temps différents. La résonance magnétique des graphites est plus difficile à voir que celle des charbons car elle est due aux électrons de conduction ; la température de FERMI étant voisine de 3 000°, on voit que la proportion d'électrons intéressée par le phénomène de résonance à la température ordinaire est de l'ordre de 1/10 de la population totale.

De plus les graphites étant conducteurs, ils altèrent le facteur de qualité de la cavité et l'effet de peau intervient aussi pour limiter le nombre de centres intéressés par la résonance. Nous avons observé les faits suivants :

1° Pour le graphite naturel (nous avions une cinquantaine de paillettes dans la cavité), la forme du signal dépend de l'orientation du tube. Autrement dit, le signal est modifié par une rotation autour de l'axe de la cavité (la figure 28 montre deux enregistrements obtenus pour deux orientations de l'échantillon séparés par une rotation de 90°). On peut attribuer ceci à un effet de champ cristallin. Ce phénomène ne se produit en principe que dans les mono-cristaux, mais du fait de leurs dimensions (qui variaient entre 1/2 et 1 mm) les paillettes de graphite étaient empilées plus ou moins parallèlement les unes aux autres.

2° L'effet du champ cristallin disparaît dès que les graphites sont microlysés, l'ensemble de l'échantillon tendant vers une certaine isotropie.

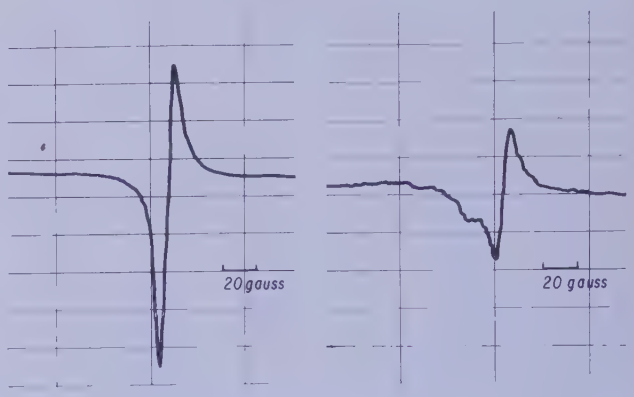

FIG. 28. — *Signaux de resonance d'un graphite obtenus pour différentes orientations.*

3) **Observation d'un signal parasite : résonance électronique du cuivre.** — Au cours de la mise au point de l'appareil, nous avons observé un signal de résonance en l'absence de substance à l'intérieur de la cavité. Nous avons attribué ce signal à l'un des corps entrant dans la confection de la bobine. Nous sommes arrivés à rendre ce signal inférieur au bruit de fond du spectromètre en donnant à la bobine une largeur de 1 cm, ce qui met pratiquement la bobine en dehors des régions où le champ magnétique hyperfréquence est efficace. Ceci fait, nous avons cherché à savoir quel était le responsable du signal parasite : cuivre, vernis servant à coller la bobine, émail des fils ? En plaçant des échantillons dans la cavité, nous avons constaté que les trois substances donnaient un signal. La contribution la plus importante est celle du cuivre. Nous avons étudié du fil de cuivre dont une analyse chimique a montré que la seule impureté présente était l'étain à l'état de traces. Le signal (fig. 29) fourni par 15 brins de cuivre de 40 mm de longueur, de 0,1 mm de diamètre, a 33 gauss de large environ et correspond à $3{,}5.10^{15}$ centres. On peut admettre que ce signal

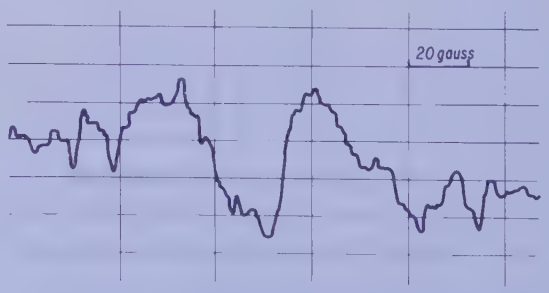

FIG. 29. — *Signal de résonance des électrons de conduction du cuivre.*

est dû aux électrons de conduction. L'épaisseur de peau du cuivre à 9 000 MHz étant $0{,}06 . 10^{-2}$ mm, le nombre de porteurs $1{,}1 . 10^{17}$ par millimètre cube et sa température de Fermi 80 000° K, un brin doit donner $1{,}3 . 10^{15}$ centres apparents soit en tout $20 . 10^{15}$ centres. On voit que les ordres de grandeur se correspondent.

C. — APPLICATION A L'ÉTUDE DES RAIES DE RÉSONANCE

a) Passage presque soudain

Dispositif expérimental. — Opérant dans un champ de 3 000 gauss, donc à une fréquence voisine de 9 000 MHz, nous avons dû résoudre des difficultés qu'on ne rencontre pas en opérant à bas champ pour la production des champs de balayage HF à l'intérieur de la cavité. De plus, étudiant des raies dont la largeur était de l'ordre du gauss, nous avons dû construire des amplificateurs de très grande bande passante.

1) **Champ de balayage.** — Pour produire le champ de balayage, nous avons utilisé la technique de la bobine placée dans la cavité (et que nous avons décrite précédemment).

2) **Dispositif amplificateur en passage presque soudain.** — Les signaux de passage rapide s'observent de la même façon que les signaux de basse fréquence, on porte le signal sur les plaques de déflexion verticales d'un oscillographe, tandis qu'on porte sur les plaques horizontales une tension proportionnelle à la tension de balayage haute fréquence. Seule la nature de l'appareillage diffère. Nous avons été obligés d'utiliser des appareils de grande bande passante. Nous avons utilisé un oscillographe Ribet Desjardins de 30 MHz de bande passante. De plus, la faiblesse des signaux de

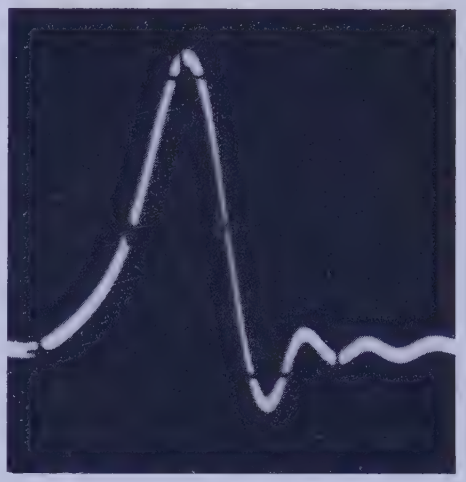

FIG. 31. — *Signal de passage presque soudain d'un anthracite.*

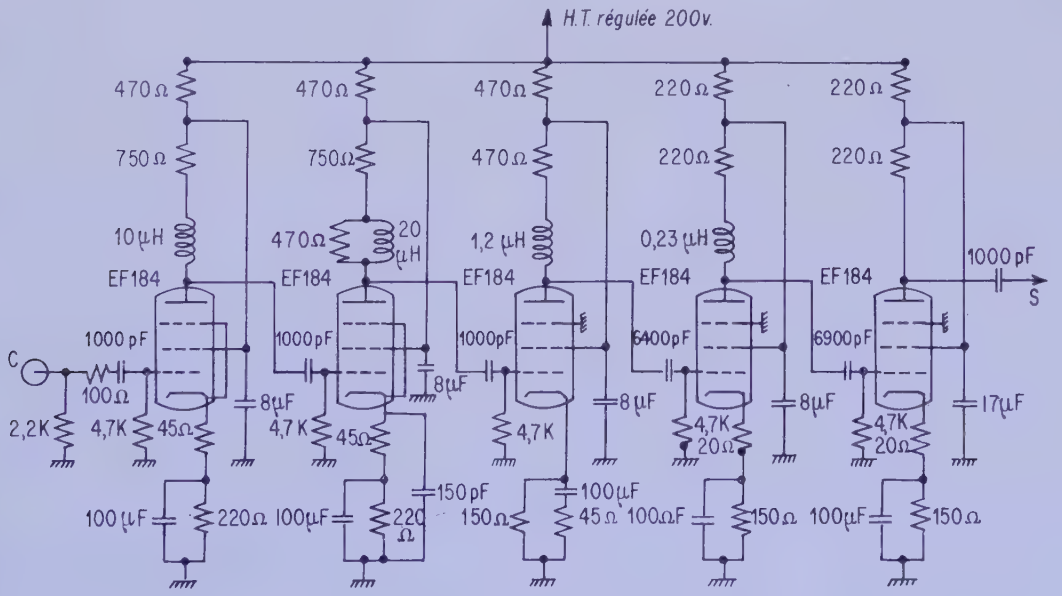

FIG. 30. — *Amplificateur de grande bande passante.*

résonance magnétique conduit à l'emploi d'un préamplificateur. Nous avons construit un amplificateur de grande bande passante dont le schéma est donné page 29 (fig. 30). Il comporte cinq étages. Son gain est 1 000 et sa courbe de réponse est plate de 50 kHz à 21 MHz, sa bande passante à 3 dB est 25 MHz. A la sortie de l'amplificateur, on utilise une sonde pour éviter que le câble reliant l'amplificateur à l'oscillographe ne réduise la bande passante de l'ensemble.

La figure 31 reproduit le signal obtenu en balayant à une fréquence de l'ordre de 0,75 MHz, le balayage horizontal étant linéaire en temps. L'amplitude 2A du balayage HF est 10 gauss.

Phénomènes observés sur un anthracite. — Nous avons observé la raie de résonance en passage presque soudain pour différentes vitesses de passage. Nous avons mesuré le temps de relaxation t_2 apparent en supposant une décroissance exponentielle des oscillations. Nous avons constaté que les valeurs trouvées pour différentes vitesses de passage ne concordaient pas. Aussi, en vue de débrouiller le phénomène, nous avons représenté sur la courbe 1 de la figure 32 les valeurs trouvées pour t_2 en fonction de la vitesse de passage.

La courbe 1 présente un point d'inflexion à tangente horizontale dans une région où les mesures faites à différentes vitesses de passage fournissent des résultats concordants ; nous prendrons pour valeur réelle de t_2 la valeur fournie par ces points, soit

$$t_2 = 0{,}83 \cdot 10^{-7} \text{ seconde.}$$

On peut remarquer que dans cette région, la condition $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2 \geqslant 1$ est satisfaite. Pour des vitesses de passage plus petites, les valeurs de t_2 sont plus grandes que la valeur réelle ; ce résultat avait été annoncé au chapitre II A. Mais nous constatons qu'il existe aussi une région où la relation $\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}} t_2 \geqslant 1$ est satisfaite et où les valeurs trouvées pour t_2 ne sont pas pour autant concordantes. Ce résultat doit être attribué à la bande passante des appareils qui devient insuffisante. A partir des courbes de Jacobson et Wangsness, nous avons fait des analyses harmoniques des signaux tels qu'ils devaient être. Nous avons constaté que les harmoniques supérieurs étaient loin d'être négligeables. Le tableau ci-dessous reproduit l'analyse harmonique du signal correspondant à une fréquence de balayage de 1,120 MHz, l'amplitude totale du balayage étant 10 gauss.

En écrivant le signal sous la forme d'une série de Fourier :

$$\varphi = \frac{a_0}{2} + \Sigma a_n \cos n\Omega t + b_n \sin n\Omega t$$

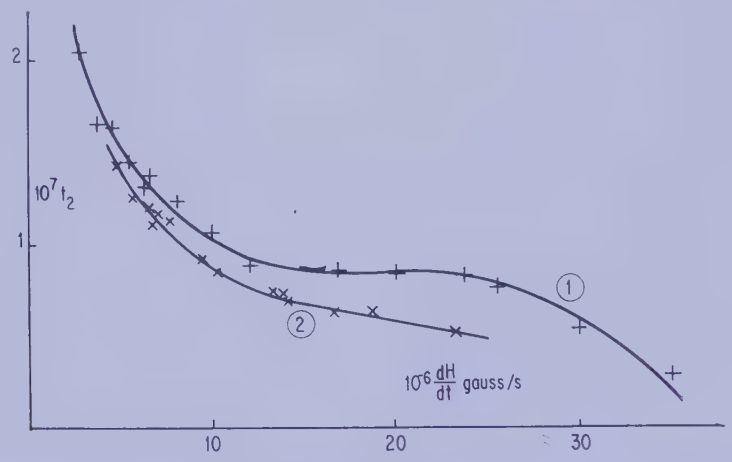

FIG. 32. — *Courbes représentant le temps t_2 apparent mesuré en fonction de la vitesse de passage sur la raie.*

on trouve :

$\frac{a}{2}$	= 0,68	a_9	= 0,05	b_5	= − 0,04
a_1	= − 0,15	a_{10}	= 0,05	b_6	= − 0,06
a_2	= − 0,79	a_{11}	= − 0,01	b_7	= 0,01
a_3	= 0,62	a_{12}	= 0,01	b_8	= 0,135
a_4	= − 0,53	b_1	= 1,28	b_9	= − 0,03
a_5	= 0,40	b_2	= − 0,46	b_{10}	= 0,14
a_6	= − 0,22	b_3	= − 0,01	b_{11}	= 0,15
a_7	= − 0,09	b_4	= 0,17	b_{12}	= − 0,015
a_8	= − 0,05				

Le phénomène se reproduisant à une fréquence 2,240 MHz, la bande passante des appareils étant 23 MHz, le signal est privé de ses harmoniques d'ordre supérieur à 10.

Pour montrer que la diminution du temps de relaxation t_2 apparent obtenu pour des vitesses de passage croissantes est bien un effet de la bande passante des récepteurs, nous avons remplacé l'oscillographe à 30 MHz de bande passante par un oscillographe ayant 6 MHz de bande passante. Les résultats sont rassemblés dans la courbe 2, figure 32. Celle-ci est située en dessous de la courbe obtenue avec le premier oscillographe. Ce résultat est en accord avec les calculs théoriques de Weger (36) qui prévoit un amortissement des oscillations par suite de l'insuffisance de la bande passante.

En résumé, les courbes représentant le temps de relaxation déduit de l'enveloppe des oscillations pour des vitesses de passage croissantes ne sont pas des droites horizontales. Ce fait est le résultat de deux causes :

a) aux vitesses de passage telles que :

$$\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}}\, t_2 < 1$$

le phénomène physique ne peut donner la vraie valeur de t_2 ;

b) aux vitesses de passages élevées, les appareils récepteurs n'ont plus une bande passante suffisante.

Comparaison des phénomènes expérimentaux avec les courbes théoriques. — Sur les signaux obtenus avec l'oscillographe à 30 MHz nous avons vérifié quelques points des courbes théoriques données par Jacobson et Wangsness, en utilisant les signaux non amputés de leurs harmoniques supérieurs, c'est-à-dire ceux qui ont été obtenus pour des vitesses de passage inférieures à $25 . 10^6$ gauss/seconde.

Par exemple la vitesse de passage $8{,}1 . 10^6$ gauss/seconde a été obtenue à 450 kHz avec un balayage de 6 gauss d'amplitude totale :

$$\left(\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}}\, t_2 = 0{,}95\right).$$

La différence d'abscisse séparant le premier maximum et le premier minimum tels que nous les pointons sur le signal est :

$$\frac{\Delta\omega}{\sqrt{|\gamma| \frac{dH}{dt}}} = \frac{10^{-6} . 7{,}5}{0{,}9 . 4{,}5}\, 11{,}8 . 10^6 = 2{,}2.$$

Or la valeur théorique est 1,92. On peut considérer que les résultats sont concordants. On obtient des concordances analogues pour les ordonnées.

Comparaison avec la valeur t_2 obtenue à partir de la largeur de raie. — Pour mesurer la largeur de raie de l'anthracite, nous faisons un enregistrement du signal avec un balayage très lent. Nous pointons la distance des deux maximums ; elle correspond à $0{,}81 \pm 0{,}05$ gauss ; si nous supposons la raie lorentzienne, pour avoir sa largeur de raie, il faut multiplier ce résultat par $\sqrt{3}$, ce qui donne 1,4 pour la largeur de raie. Le temps de relaxation correspondant est $0{,}81 \times 10^{-7}$ secondes. La concordance est donc bonne. Comme on a mesuré la largeur de raie à partir d'un enregistrement en supposant la raie lorentzienne, la concordance des résultats prouve le caractère lorentzien de la raie de l'anthracite. Nous nous sommes assurés par ailleurs que l'enveloppe des oscillations amorties ne pouvait pas être représentée par la relation :

$$e^{-t/t_2} e^{-t^2/2{,}8 T_2^2}.$$

Le caractère lorentzien de la raie n'autorise pourtant pas à dire qu'elle soit homogène. Ce sont les expériences de double modulation et les expériences de saturation qui permettent d'affirmer le caractère homogène de la raie de l'anthracite.

Le dispositif expérimental que nous avons construit permet d'étudier des raies ayant une largeur basse fréquence qui peut atteindre 2 gauss. Mais les raies des charbons sont beaucoup plus larges. L'observation d'une raie de 6 gauss de largeur nécessite un appareil ayant au moins 60 à 80 MHz de bande passante et les difficultés rencontrées risquent d'être sans commune mesure avec les résultats escomptés.

b) Expériences de double modulation en résonance électronique

1) **Observation du terme d'ordre o.** — Ayant à notre disposition un balayage haute fréquence, nous avons observé ce que devenait une raie de résonance basse fréquence lorsqu'on lui superposait un balayage HF. L'observation peut être faite en explorant le champ magnétique continu soit à l'aide d'une modulation basse fréquence (balayage à 50 Hz), soit en imposant au champ continu une variation très lente et en enregistrant l'absorption due à la résonance magnétique (Dans ce dernier cas on branche le cristal directement sur un enregistreur).

L'intérêt de l'expérience est d'observer sur un signal de *basse fréquence* ou même *continu* les phénomènes de passage rapide dont l'observation directe en résonance électronique nécessite des amplificateurs à très grande largeur de bande et présente de grosses difficultés.

Nous avons systématiquement utilisé la double modulation plutôt que les variations lentes du champ magnétique continu, l'enregistrement direct du signal étant moins commode. Le système d'observation est celui du spectromètre à observation oscillographique normale. On applique un champ de balayage à 50 Hz suffisamment large pour l'observation oscillographique normale. Lorsqu'on augmente le champ de balayage HF,

la raie s'élargit en diminuant de hauteur. On voit apparaître deux pics et une série d'ondulations. La séparation des pics augmente avec l'amplitude du balayage HF appliqué.

L'interprétation du phénomène est la suivante : en présence d'un champ de modulation haute fréquence, de fréquence f, les composantes u et v de l'aimantation peuvent se mettre sous forme d'un développement en série de Fourier. Si nous utilisons un balayage de fréquence 1 MHz, il est bien évident que la composante à 1 MHz ne sera pas admise par l'oscillographe de bande passante 300 kHz qui nous sert à l'observation oscillographique normale. Les harmoniques supérieurs ne seront pas davantage admis. Seuls pourront être observés les termes constants u_0, v_0 du développement et dont la grandeur sera modulée par le balayage large à 50 Hz.

Les composantes u_0, v_0 ont été calculées au chapitre II A *b* ; la confrontation avec l'expérience pour une raie homogène a été faite au même endroit et s'est montrée excellente.

2) **Observation du terme d'ordre 1.** — Le terme d'ordre 1 a été observé avec le détecteur décrit précédemment. Pour détecter les composantes en phase ou déphasées de $\frac{\pi}{2}$, nous avons utilisé le déphaseur φ (fig. 21) qui agit sur la référence. L'amplitude du signal à détecter reste constante et n'est pas affectée par le changement de phase de la référence. La référence subit des variations de l'ordre de 10 à 20 p. 100, mais elles n'ont pas d'effet sur la détection qui ne dépend pas du niveau de la référence si celui-ci a une valeur suffisante. Les signaux enregistrés — qui donnent de bons rapports signal/bruit — ont été montrés au chapitre II pour l'anthracite. La mesure des aires comprises sous les courbes $u_{1,0}$ et $u_{1,\frac{\pi}{2}}$ donne la valeur $t_2 = (0{,}60 \pm 0{,}20).10^{-7}$. L'accord avec la valeur fournie par la largeur de raie et le passage soudain est raisonnable et permet de conclure à l'homogénéité de la raie.

Remarque sur l'observation des phénomènes de double modulation. — La modulation HF a pour effet de moduler la puissance correspondant à la résonance magnétique. Le signal de résonance (aussi bien le terme d'ordre 0 que le terme d'ordre 1) se compose d'une série de raies de résonance centrées sur les champs $H_0 + \frac{n\Omega}{|\gamma|}$, la fréquence du klystron étant fixe. On peut également dire qu'on a une série de raies se produisant à différentes fréquences $|\gamma| H_0 + n\Omega$ dans un champ donné. Dans les deux cas la cavité fait jouer au spectromètre le rôle d'un système à bande passante étroite qu'on déplace devant le système des raies.

c) Étude des charbons « Faulquemont »

Tous les charbons naturels et les composés organiques dont la température de carbonisation est inférieure à 900° présentent des centres paramagnétiques (35). Nous avons appliqué la double modulation à une série de charbons « Faulquemont » qui ont été préparés par le Centre d'Études et de Recherches des Charbonnages de France.

Préparation des charbons. — Les charbons ont été chauffés à différentes températures, la vitesse de chauffage étant de 20° C par minute. Lorsque la température désirée est atteinte, le charbon est ramené à la température ambiante ; le charbon subit une sorte de trempe. On caractérisera un charbon par la température maximum atteinte au cours du chauffage. Le diamètre des grains est de l'ordre de 40 μ. En fait la grosseur des grains intervient peu dans le phénomène de résonance pour un diamètre variant de 1 à 100 μ.

Dégazage des charbons. — Les charbons ont été étudiés tels quels (échantillons non dégazés) ou dégazés. Nous avons dégazé les échantillons par pompage pendant 48 heures sous un vide de 5.10^{-5} mm Hg et par chauffage à 100° pendant les quatre dernières heures de pompage.

Étude des charbons. — Nous avons mesuré les temps de relaxation apparents T_2^* à partir de la largeur de raie à champ H_1 faible. Les résultats pour les charbons gazés et dégazés sont rassemblés dans le tableau I. La précision des mesures est de l'ordre de 8 à 10 p. 100. Les erreurs proviennent de l'incertitude sur l'amplitude du balayage à 50 Hz. Le tableau montre que T_2^* varie peu avec la température.

L'étude de la composante d'ordre 0 montre que la raie n'est pas lorentzienne ; en effet il y a des écarts de l'ordre de 30 à 60 p. 100 — écarts qu'on ne peut pas expliquer par une erreur dans l'étalonnage du champ HF — entre les valeurs expérimentales du rapport $\frac{V_0}{V}$ et le rapport théorique prévisible à partir des T_2^* mesurés plus haut.

Nous avons ensuite fait l'étude des composantes d'ordre 1 de la dispersion, la fréquence de modulation étant 14 MHz. Les figures 33 et 33 *bis* représentent les composantes $u_{1,0}$ et $u_{1,\frac{\pi}{2}}$ d'un charbon F 500 dégazé, dans les conditions suivantes :

— fréquence de modulation : 14 MHz,

— amplitude approximative du champ H_1 : 0,04 gauss,

— les gains utilisés pour faire les enregistrements sont respectivement 1 pour la figure 33, 0,75 pour la figure 33 *bis*.

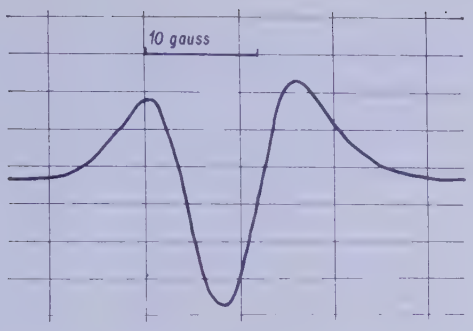

FIG. 33.

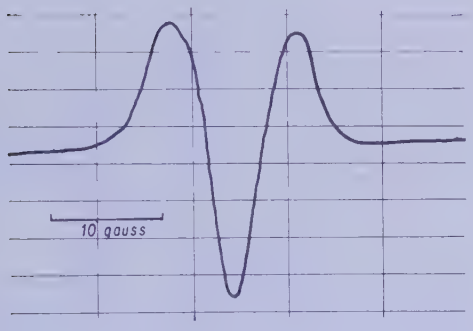

FIG. 33 *bis*.

FIG. 33 et 33 *bis*. — *Composantes de la dispersion en phase et en quadrature avec le champ de modulation pour un charbon F 500 dégazé.*

Le rapport des aires comprises sous les courbes enregistrées donne t_2 par la relation $\frac{|S_2|}{|S_1|} = \frac{\Omega t_2}{2}$ qui est d'autant plus exactement vérifiée que H_1 tend vers 0. Pour essayer d'augmenter la précision des

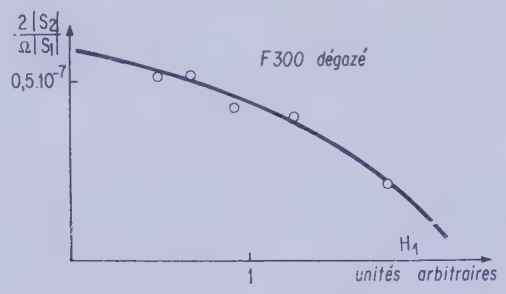

FIG. 34. — *Rapport des aires comprises sous les courbes de dispersion en quadrature et en phase avec le champ de modulation.*

mesures il vaut mieux faire des enregistrements pour plusieurs valeurs de H_1 (qui n'a d'ailleurs besoin d'être connu qu'en valeur relative) et tracer la courbe $\frac{2}{\Omega}\frac{|S_2|}{|S_1|} = f(H_1)$. L'intersection de cette courbe avec l'axe des y fournira la vraie valeur de t_2. La figure 34 représente la courbe obtenue pour un charbon F 300 dégazé. On voit en particulier que le rapport $\frac{|S_2|}{|S_1|}$ diminue lorsque H_1 augmente ; ce résultat est conforme aux calculs de Halbach (16) : lorsque H_1 est très grand, l'aire comprise sous la courbe $u_{1,\frac{\pi}{2}}$ est négative. Une cause importante d'erreur provient de la difficulté de placer convenablement l'axe des abscisses quand les signaux sont faibles.

Les valeurs du temps t_2 pour les différents charbons sont consignés dans le tableau I. La différence entre les temps de relaxation des paquets de spins et ceux qu'on peut déduire de la largeur de raie tend à prouver le caractère inhomogène de la raie des charbons. Le tableau I fournit alors les temps de relaxation t_2 corres-

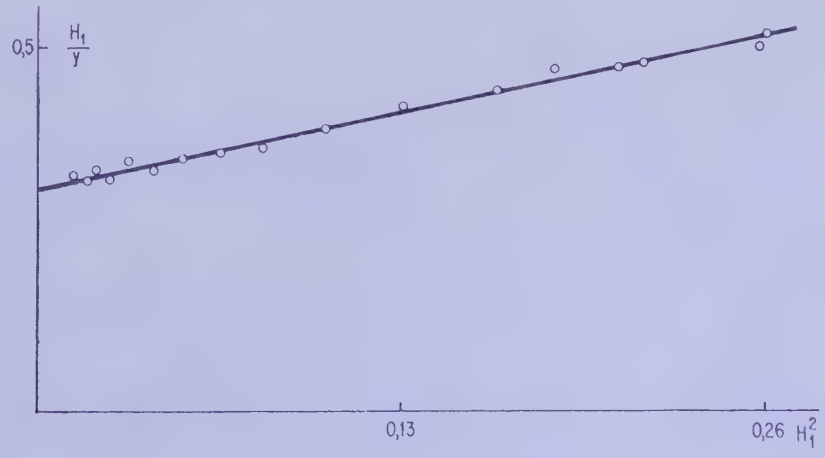

FIG. 35. — *Saturation d'un anthracite.*

pondant aux largeurs des paquets de spins dont sont composées ces raies.

d) Mesures de saturation

Nous avons vérifié les résultats précédents sur l'anthracite et les charbons en effectuant des mesures de saturation. Ces mesures se font en passage lent, le champ H_1 est déterminé comme indiqué au paragraphe III B. Le coupleur à 3 dB est remplacé par un coupleur à 10 dB ; la puissance arrivant à l'entrée de la cavité a été trouvée égale à 2,96 W.

Mesures sur l'anthracite. — Nous avons tracé la courbe $\frac{H_1}{y} = f(H_1)^2$ (fig. 35). C'est une droite, ce qui prouve (comme on l'a vu au chapitre II B) le caractère homogène de cette raie. Nous pouvons donc déterminer t_2 à partir de la largeur de raie, et t_1 en calculant le terme $|\gamma|^2 t_1 t_2$. On trouve finalement :

$$t_2 = 0{,}81 \cdot 10^{-7} \text{ seconde},$$
$$t_1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ seconde}.$$

Mesures sur les charbons « Faulquemont ». — Nous avons tracé les courbes $\frac{H_1}{y} = f(H_1)^2$ pour les différents charbons. Les courbes obtenues pour les différents charbons ne sont pas des droites. On peut donc en conclure que les raies ne sont pas homogènes. Nous avons alors tracé les courbes :

$$\left(\frac{H_1}{y}\right)^2 = f(H_1^2); \qquad \frac{1}{yH_1} = f\left(\frac{1}{H_1}\right); \qquad yH_1 = f(H_1^2).$$

La figure 36 représente la courbe $yH_1 = f(H_1^2)$ pour un charbon F 400 dégazé. La courbe représentant $\left(\frac{H_1}{y}\right)^2$ en fonction de H_1^2 n'est pas une droite sur toute son étendue, ce qui serait le cas si la raie du charbon F 400 était très inhomogène $\left(\frac{T_2}{t_2} \ll 1 \text{ ; relation II B 7}\right)$. Ceci tend à prouver que la raie du charbon F 400 dégazé n'est pas complètement inhomogène. Cette conclusion est valable également pour les autres charbons Faulquemont. Les courbes représentant $\left(\frac{H_1}{y}\right)^2$ et yH_1 en fonction de H_1 peuvent être considérées comme des droites lorsque H_1^2 est petit ; la courbe représentant $\frac{1}{yH_1}$ en fonction de $\frac{1}{H_1}$ possède une série de points sensiblement alignés pour les plus faibles valeurs de $\frac{1}{H_1}$.

En utilisant les méthodes décrites au chapitre II B *a* nous avons calculé les paramètres t_1, t_2 pour les différents charbons en supposant que le paramètre T_2 qui correspond à la fonction de répartition des paquets de spins était donné par la largeur de la raie. Les causes d'erreur sont de deux sortes : erreur sur la mesure de la hauteur au centre du signal, erreur sur la mesure du champ hyperfréquence H_1.

En comparant les valeurs t_2 et T_2 pour chaque char-

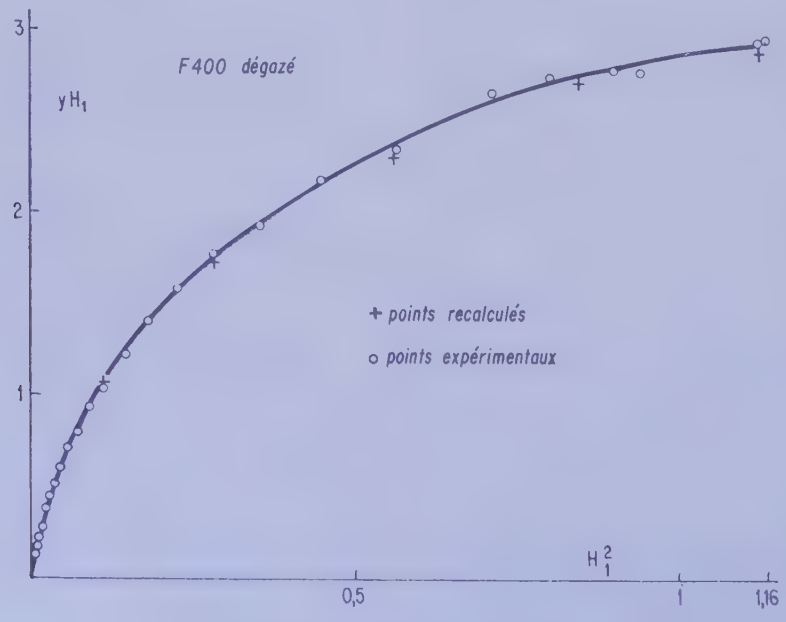

FIG. 36. — *Saturation d'un charbon F 400 dégazé.*

bon, on voit que le rapport $\frac{t_2}{T_2}$ est de l'ordre de 3 à 5 ce qui veut dire que la raie est de 3 à 5 fois plus large qu'un paquet de spins. Dans ces conditions il semble inexact de prendre pour T_2 la valeur fournie par la largeur de raie. Ayant calculé une première valeur de t_2 on peut en déduire T_2 en écrivant (IIA 19),

$$\frac{I}{T_2^*} = \frac{I}{t_2} + \frac{I}{T_2} = \frac{x}{T_2} + \frac{I}{T_2} \qquad \text{avec} \qquad \frac{T_2}{t_2} = x$$

en admettant que la saturation ne modifie que peu la largeur de la raie inhomogène. T_2^* est donné par la largeur de raie. On calculera x à partir des valeurs de T_2 et de t_2 calculées précédemment. On refait alors les calculs à partir de cette valeur de T_2.

Les valeurs calculées par les deux méthodes d'exploitation des courbes de saturation sont concordantes. Cependant, pour contrôler ces valeurs nous avons calculé quelques points de la courbe $yH_1 = f(H_1^2)$. Nous avons pris un point de cette courbe correspondant à une valeur de H_1 faible à partir de laquelle nous avons recalculé des points correspondant à des valeurs supérieures de H_1, ceci avec les résultats fournis par les deux méthodes d'exploitation des mesures.

La concordance entre les valeurs théoriques et les valeurs recalculées est bonne. Lorsque les points recalculés ne se situent pas sur la courbe expérimentale, on modifie légèrement les paramètres t_2, t_1, T_2 dans les limites d'incertitude dues aux erreurs de mesure de façon à avoir une meilleure concordance. On obtient ainsi des résultats beaucoup plus précis que ne le laisse supposer un calcul d'erreur. Sur le tableau I nous avons porté les valeurs de t_2, t_1, T_2 réalisant la meilleure concordance.

Les valeurs de t_2 trouvées par saturation sont du même ordre de grandeur que les valeurs données par la double modulation. Cette concordance semble confirmer la validité du concept de paquet de spins, au moins dans le cas des substances étudiées.

TABLEAU I

Type du charbon	Température de carbonisation	300	350	400	450	500	550	600
Non dégazé	$T_2^* \cdot 10^7$	0,15 ± 0,02	0,155 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,155	0,16 ± 0,02	0,12	0,165 ± 0,02
	$T_2 \cdot 10^7$ saturation	0,19 ± 0,04	0,20 ± 0,04	0,20 ± 0,04		0,21 ± 0,04		0,24 ± 0,04
	$t_2 \cdot 10^7$ saturation	0,63 ± 0,20	0,75 ± 0,25	0,75 ± 0,25		0,86 ± 0,25		0,70 ± 0,20
	$t_1 \cdot 10^7$ saturation	1,6 ± 0,6	1,75 ± 0,8	2,2 ± 0,8		2,14 ± 0,8		1,7 ± 0,8
	$t_2 \cdot 10^7$ double modulation	0,46 ± 0,15	0,65 ± 0,15	0,47 ± 0,13		0,71 ± 0,20		0,55 ± 0,10
	$t_2 \cdot 10^7$ double résonance		8,3		8,3	7	3,4	3,3
Dégazé	$T_2^* \cdot 10^7$	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,155	0,16 ± 0,02	0,16	0,19 ± 0,02
	$T_2 \cdot 10^7$ saturation	0,21 ± 0,04	0,24 ± 0,05	0,21 ± 0,05		0,21 ± 0,05		0,26 ± 0,06
	$t_2 \cdot 10^7$ saturation	0,68 ± 0,20	0,66 ± 0,15	0,73 ± 0,20		0,68 ± 0,15		0,68 ± 0,20
	$t_1 \cdot 10^7$ saturation	30 ± 10	16 ± 5	8,1 ± 3		6,7 ± 2		4,8 ± 2
	$t_2 \cdot 10^7$ double modulation	0,57 ± 0,18	0,55 ± 0,20	0,50 ± 0,10		0,48 ± 0,10		0,60 ± 0,20
	$t_2 \cdot 10^7$ double résonance		2,1		0,9	1,3	1,6	1

Sur le même tableau nous avons rassemblé les valeurs de t_2 trouvées par M. J. L. Motchane et de Mme M. Jacubowiez dans leurs expériences de double résonance. L'accord est raisonnable surtout pour les charbons dégazés.

Examinons maintenant les différents paramètres :

Temps de relaxation t_2 : Les valeurs obtenues pour t_2 ne semblent pas varier avec la température maximum atteinte au cours du chauffage des échantillons, ni avec la présence d'oxygène.

Temps de relaxation t_1 : On voit que le rapport entre le temps de relaxation t_1 d'un charbon dégazé et le temps de relaxation d'un charbon non dégazé peut atteindre 20 à 30. La présence d'oxygène raccourcit t_1 ce qui est en accord avec les résultats connus ; les spins électroniques d'un charbon placé à l'air se relaxent essentiellement par l'intermédiaire de l'oxygène.

CONCLUSION

Quoique entièrement tourné vers les problèmes de modulation et de passage rapide, notre travail expérimental nous a permis de réaliser un spectromètre à résonance paramagnétique électronique très commode et très sensible qui est utilisé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté des Sciences de Besançon pour l'étude de divers problèmes. Nous avons ainsi pu apporter notre contribution à l'étude de la résonance des substances irradiées et des carbones, études qui font l'objet de travaux de recherches par Mme Lomagio (23) et Mme Cerutti (9).

Dans le cadre de l'étude des signaux de résonance électronique par modulation rapide du champ magnétique, nous avons pu étudier en détail les phénomènes de passage rapide en résonance électronique et montrer ainsi que l'observation de ces phénomènes demande des systèmes d'observation de bande passante extrêmement élevée. Néanmoins lorsque les largeurs des raies sont de l'ordre du gauss, le dispositif réalisé permet d'observer des oscillations amorties du signal de résonance. Nous pensons être en mesure d'observer sans modifications supplémentaires des phénomènes de mémoire de phase sur des raies électroniques de largeur inférieure à 0,3 gauss. Nous avons également l'intention d'utiliser notre dispositif pour réaliser une inversion sensible des populations dans le cas de raies fines (également inférieures à 0,3 gauss).

Enfin — et c'est pensons-nous notre contribution la plus importante —, nous avons mesuré la largeur de raie des paquets de spins de raies inhomogènes par deux méthodes différentes. La concordance des résultats fournis par ces méthodes nous paraît, comme nous l'avons déjà souligné, confirmer la validité de la notion de paquets de spins indépendants. En effet cette notion pour arbitraire et discutable qu'elle soit puisqu'aucune raie n'est complètement homogène, ni complètement inhomogène, constitue une bonne approximation pour décrire nos expériences sur les systèmes de spins inhomogènes, à faible et moyenne puissance. Nous désirons étendre et amplifier nos recherches dans cette voie afin de pouvoir préciser les limites de validité de cette notion, en particulier en présence d'un champ de radio-fréquence d'intensité très élevée.

BIBLIOGRAPHIE

1. ABRAGAM (A.). — *Principes du Magnétisme Nucléaire*, Dunod, Paris, 1961.
2. ANGOT (A.). — *Compléments de Mathématiques*, Editions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1957.
3. BEELER (R.), ROUX (D.), BENE (G.) et EXTERMANN (R.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **251**, 1486.
4. BERTHET (G.). — *Thèse Paris*, 1957 ; *Ann. Phys.*, 1958, **13** (4), 629.
5. BLEANEY (B.) et STEVENS (K. W. H.). — *Rep. Prog. Phys.*, 1953, **16**, 108.
6. BLOCH (F.). — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 459.
7. BLOMBERGEN (N.). — *Thesis Leiden*, 1948.
8. BLOMBERGEN (N.). — *Comptes Rendus du Colloque Ampère*, Pise, 1960, 361.
9. CERUTTI (M.), MILLET (J.), PARISOT (J.) et UEBERSFELD (J.). — *J. Chim. Phys.*, 1960, 907.
10. ERB (E.), MOTCHANE (J. L.) et UEBERSFELD (J.). — *J. Arc. Sc.*, 1958, **11**, 276.
11. FEHER (G.). — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 834.
12. GABILLARD (R.). — *Thèse Paris*, 1952 ; *Rev. Sc.*, 1952, **3319**, 307.
13. GRIVET (P.). — *La résonance magnétique nucléaire*, C. N. R. S., Paris, 1955.
14. GRIVET (P.) et BLAQUIÈRE (A.). — *Le bruit de fond*, Masson, Paris, 1956.
15. HAHN (E. L.). — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 580.
16. HALBACH (K.). — *Helv. Phys. A.*, 1954, **27**, 259.
17. HERVÉ (J.) et PESCIA (J.). — *Colloque Ampère*, Leipzig, 1961.
18. HUBBARD (P. S.) et ROWLAND (T. J.). — *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 1275.
19. HUTCHINSON (C. A.), PASTOR (R. C.) et KOWALSKY (D. G.). — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 534.

20. JACOBSON (B.) et WANGSNESS (R.). — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 942.
21. JACUBOWIEZ (M.). — Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1961.
22. JUNG (P.). — Un stabilisateur de klystron transistorisé, *European Research Associate*, Brussels, 1960.
23. LOMAGLIO (G.) et UEBERSFELD (J.). — *J. Phys. Rad.* 1960, **21**, 802-804.
24. MONTGOMERY (C. G.). — *Technique des mesures en micro-ondes*, Chiron, Paris, 1953.
25. MOTCHANE (J. L.). — *Thèse Paris*, 1961.
26. MULLER (K. A.). — *Colloque Ampère*, Pise, 1960, 351.
27. PASTOR (R. C.) et HOPKINS (R. H.). — *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 264.
28. POINDEXTER (E.) et UEBERSFELD (J.). — Dynamic Polarization in asphaltene solutions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 10, 2706.
29. PORTIS (A. N.). — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
30. PORTIS (A. N.). — *Magnetic resonance in systems with spectral distribution*. Sarah Melon Scaife Radiation Laboratory Pittsburg, 1955.
31. ROCARD (J. M.). — *Arch. Sc.*, 1956, 377.
32. ROCH (J.). — *Thèse Paris*, 1960 ; *Ann. Phys.*, 1960, **13** (5), 1401.
33. SOLOMON (I.) et EZRATTY (J.). — Magnetic resonance with strong r. f. fields in solids (à publier dans *Phys. Rev.*).
34. THÉOBALD (J. G.) et UEBERSFELD (J.). — *J. Phys. Rad.*, 1960, **21**, 676.
35. UEBERSFELD (J.). — *Thèse Paris*, 1955 ; *Ann. Phys.*, 1955, **13** (1), 395.
36. WEGER (M.) — *Bell. Syst. Techn. J.*, 1960, **39**, 1013.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet d'un champ électrique sur la résonance quadrupolaire et la résonance magnétique nucléaire

Vu et approuvé :

Besançon, le 12 juin 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. JACQUEMAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 13 juin 1962.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

F. PONTEIL.

J.-G. THÉOBALD

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3908, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS

Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4577. — 2-1963

Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13e Série - Tome 7, 1962